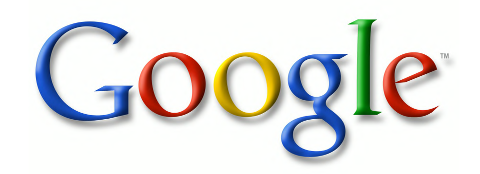
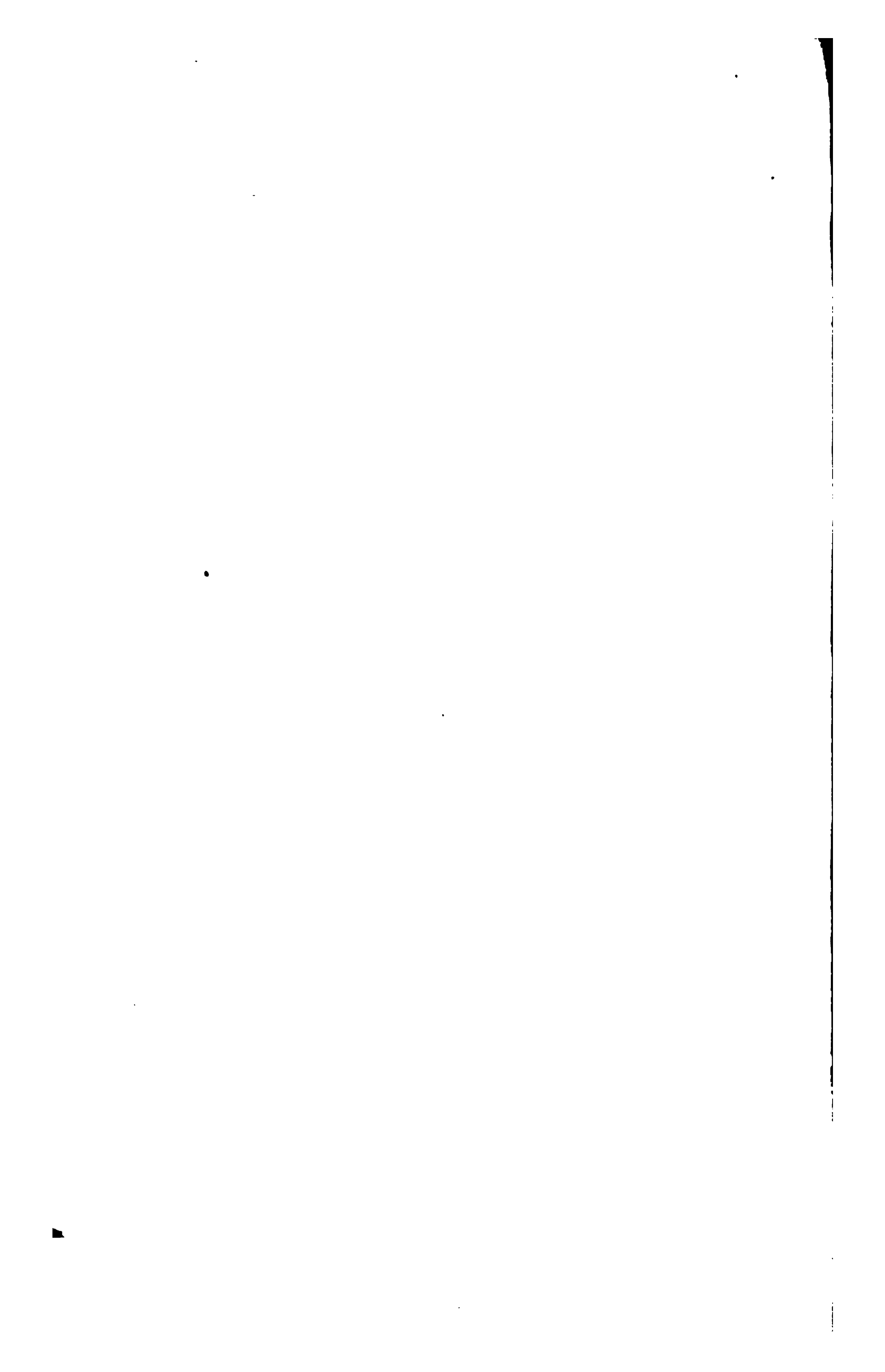








Zeitschrift

für

Chemie und Pharmacie.

Correspondenzblatt, Archiv

und

kritisches Journal.

Unter Mitwirkung von Fachmännern herausgegeben

von

Dr. Emil Erlenmeyer.

Fünfter Jahrgang.

1862.

Heidelberg.

Verlag von Bangel und Schmitt.

1862.

G. Reichard'sche Buchdruckerei (Ed. Tenner) in Heidelberg.

Autorenregister.

A.

Seite

Alexejeff, P. Ueber die Producte der Reduction der Nitroanissäure siehe Erlenmeyer, E. . . . 597

André, J. J. Ueber die Einwirkung der Chromsäure auf Pflanzenalkaloide 649

Anderson, Th. Ueber Anthracen oder Paranaphtalin und einige Zersetzungsproducte desselben 459

Aschoff, H. Ueber die Einwirkung der Schwefelsäure auf Kaliumeisencyanür 57

Verhalten des Wasserstoffhyperoxyds zu anderen höher oxydirten Körpern 59

B.

Baeyer, A. Notiz über die Hydurilsäure 289

Barreswil. Perlweiss der Fischschuppen 96

Barth, L. und Hlasiwetz, H. Ueber eine neue Säure aus dem Milchzucker 234

Baudrimont, E. 1) Ueber die Einwirkung von Phosphorchlorid auf eine Anzahl chemischer Elemente, 2) über die Darstellung des Phosphorsulfochlorids, 3) über zwei neue Körper Phosphoroxybromid und Phosphorsulfobromid 119

Ueber einige durch Phosphorchlorid gebildete Doppel-Chlorüre 121

Ueber die Bereitung von Alkylsulfüren 251

Ueber die Einwirkung der Chlorverbindungen des Phosphors auf einige Schwefelmetalle 539

Untersuchungen über die Verbindungen des Fünffach-Chlorphosphors mit andern Chlorüren 572

Bauer, A. Ueber das Amylen und einige damit isomere Körper . 204

1*

Seite

Béchamp, A. und Saintpierre. Ueber die Atomigkeit der Phosphorsäure und der Chlorverbindungen des Phosphors . . 471

Becquerel und Becquerel, E. Elektrochemische Reduction von Kobalt, Nickel, Gold, Silber und Platin 478

Beilstein, F. Ueber Monobromäthylbromür 65
  Ueber die Umwandlung der Glycerinsäure in Acrylsäure . . 225
  Lehrbuch der Chemie von Dr. F. Hiller 247
  Lehrbuch der organischen Chemie von D. Mendelejeff . 271
  u. Geuther, A. Notiz über das Dicyandiamid . . . 552
  siehe Rieth, R.

Berjot. Ueber eine Veranlassung zu Täuschungen bei Untersuchung von schwefelsaurem Chinin 123

Berlandt, Lazar, Darstellung von reinem Silber 62

Bérnard siehe Décharme.

Berthelot. Bemerkungen über die Bildung von Kohlenwasserstoffen aus der Amylreihe 268
  Synthese des Acetylens durch directe Vereinigung von Kohlenstoff mit Wasserstoff 270
  Neue Untersuchungen über die Bildung von Kohlenwasserstoffen 338
  Beiträge zur Geschichte des Acetylens 340
  Ueber die Gegenwart und die Rolle des Acetylens im Leuchtgase 357

Berthelot und Péan de Saint-Gilles. Ueber die Bildung und Zersetzung der Aether 135
  Untersuchungen über die Affinitäten. — Verbindung der Säuren mit den Alkoholen von einem allgemeinen Standpunkte betrachtet; Einfluss der Temperatur 408
  Untersuchungen über die Affinitäten. — Verbindung verschiedener Säuren mit demselben Alkohol und verschiedener Alkohole mit derselben Säure 463

Bertin, A. Ueber den hydrostatischen Dichtigkeitsmesser . . 33

Bihot. Darstellung von Bismuthum tannicum 63

Blomstrand, C. W. Vorläufige Notiz über die Oxydation organischer Substanzen mittelst Brom und Wasser 487

Boedecker und Deichmann. Darstellung von Wismuthsäure . 480

Böttger, R. Eine Wasserstoffgaslampe mit starkleuchtender Flamme 186

Bonet, M. Zersetzung der Schiessbaumwolle 96

Borodine, A. Ueber die Einwirkung von Zinkäthyl auf Chlorjodoform 516
  Beiträge zur Geschichte der Fluorüre 577
  Beitrag zur Geschichte des Benzils 580

Bouilhon siehe Rommier, A.

Bouis, J. und Carlet, H. Bildung des Oenanthylalkohols . . 486

Seite

Briegleb, F. Ueber die Affinitäten des freien Stickstoffs und im Besonderen über Stickstoffmagnesium 476
Bruce, J. Freier Phosphor in Austern 191
Buchner, A. Ein bequemes Verfahren zur Darstellung des Asparagins 117
Bunsen, R. Reiche Quelle für Caesium und Rubidium . . . 158
Gewinnung der Rubidiumverbindungen 445
Butlerow, A. Notiz, betreffend die synthetische Bildung des Aethyläthers 481
Einiges über die Bildung der Harnstoffe 482
Ueber die Verwandtschaft der mehraffinen Atome . . . 297
Einige Bemerkungen über die von Guthrie entdeckten Derivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} 304

C.

Cahours, A. siehe Pelouze, J.
Calvert, C. Einwirkung des Wassers auf Blei 190
Cannizzaro, S. Ueber die Toluylsäurereihe 405
Carlet, H. Ueber die Bildung der Paraweinsäure (Traubensäure) durch Oxydation des Mannits mittelst Salpetersäure und über die Abkunft der Wein- und Traubensäure 79
siehe Bouis, J.
Carius. Ueber eine neue Klasse organischer Sulfosäuren und deren Oxydationsproducte 632
Ueber neue Verbindungen des Bleies und dessen Atomgewicht 637
Ueber die Sulfhydrate mehräquivalentiger Alkoholradicale . 711
Caron, H. Ueber die Darstellung des krystallisirten Siliciums . . 177
Claus, C. Ueber die ammoniakhaltigen Ruthenbasen . . . 117
Cloëz, S. Producte der Einwirkung von Chlor und Brom auf Holzgeist, Essigsäure-Methyläther, Citronensäure und citronensaure Alkalien 66
Condy. Ueber die desinficirenden und therapeutischen Eigenschaften der übermangansauren Alkalien 188
Crafts, J. M. Ueber das Aethylensulfür 399
Ueber das Aethylensulfür und eine Verbindung, welche dieses mit dem Brom bildet 412
Notiz über die Oxydationsproducte des Aethylensulfürs . . 550
Creuzburg, H. Gesprungene Glasflaschen und Steinkrüge wasserhaltend zu machen 224
Crova. Ueber die Bildung des Acetylenkupfers in den kupfernen Leitungsröhren des Leuchtgases 598

Seite

D.

Debray, H. Ueber die Bereitung der Wolframsäure und einiger krystallisirten Wolframverbindungen 570
Décharme und Bérnard. Verflüchtigung des Morphiums . . 96
Deherain. Wirkung des Ammoniaks auf die Chlorüre des Wismuths 431
Deichmann, siehe Boedecker.
Delffs. Ueber das Morin und die s. g. Moringerbsäure . . . 143
Handbuch der Giftlehre von van Hasselt, frei bearb. von J. B. Henkel 738
Dessaignes. Umwandlung der Aconitsäure durch die Einwirkung von Natriumamalgam 614
Ueber zwei neue organische Säuren 719
Diehl. Ueber das Atomgewicht des Lithiums 68
Divers, Ed. Ueber die Wirkung von kohlensaurem Ammoniak auf Magnesiasalze 602
Dove. Verfahren der Photometrie 64
Dronke, F., siehe Zwenger, C.
Dufour, L. Ueber das specifische Gewicht des Eises . . . 438
Duprey, F. Notiz über eine neue Darstellungsweise von Wasserstoffhyperoxyd 695
Dusart, L. Ueber die Molekularconstitution der Phtalsäure . . 595

E.

Engelbach. Lithium und Strontium im Meteorstein vom Capland . 639
Engelhardt, W. Ueber ein flüchtiges Alkaloid aus der Digitalis purpurea. 722
Erdmann, J. Zum Nachweis organischer Alkaloide 15
Zur Auffindung des Morphins und Strychnins bei Vergiftungen . 466
siehe v. Uslar, L.
Erdmann, O. L. Vorkommen und Gewinnung des Rubidiums . 543
Vorkommen von Rubidium und Cäsium im Carnallit . . . 606
Vorkommen von Rubidium im Feldspath 606
Erlenmeyer, E. Ueber die Darstellung von Propyljodür aus Glycerin 43
Ueber die Grösse und den Wirkungswerth des Eisenatoms . 129
Bemerkungen zu der Abhandlung, 209, von Heintz . . 218
Bemerkungen zu der Abhandlung, 228, von Heintz . . 232
und Lisenko. Ueber Acthsulfacetsäureäthyläther . . . 134
und Alexejeff. Wirkung von nascirendem Wasserstoff auf Zimmtsäure 170

Seite

Erlenmeyer, E. und Wanklyn, J. A. Ueber die Constitution des Melampyrins 641
Ueber das Studium der Chemie, von O. L. Erdmann 18, 277, 440
Handwörterbuch der chemisch-pharmaceut. etc. Nomenclatur von E. F. Anthon 159
Lehrbuch der chemisch-analytischen Titrirmethode etc. von Dr. Friedr. Mohr 511
Qualitative chemische Analyse, von Leop. Stahl . . . 744

F.

Feldhaus. Ueber die quantitative Bestimmung des Essigäthers . 652
Finck, C. Ueber die Zersetzung der Brenztraubensäure durch Barythydrat 426
Fleury. Ueber eine Umwandlung des Harnstoffs 342
Foster, G. C. Ueber Piperinsäure und Hydropiperinsäure 8
Fournié. Chloracetisation, eine neue Methode, örtliche Anaesthesie zu erzeugen 187
Frankland, E. Ueber eine neue Reihe von organischen Verbindungen, welche Bor enthalten 673, 705
Friedel, C. Ueberführung der Aldehyde und Ketone in Alkohol . 460
und Machuca. Ueber die Verwandlung der Propionsäure in Milchsäure 83
Fritzsche, J. Untersuchungen über die Samen von Peganum Harmala 468

G.

Gal, H. Wirkung des Chlors auf Essigsäureanhydrid . . . 228
Untersuchungen über die Säureanhydride 407
Gaudin. Ueber lösliches Barytaluminat und reine Thonerdesalze für die Industrie 381
Gerardin. Ueber die Bestimmung des Schmelzpunktes der Körper von geringem Wärmeleitungsvermögen 401
Geuther, A. Ueber die Einwirkung des Phosphoroxychlorids auf die trockenen Salze organischer Säuren und über die Formel desselben 472
siehe Beilstein, F.
Gilmer, L. Ueber die Identität von Melampyrin und Dulcit . . . 531
Ueber zweifach-salicylsaures Aethylenoxyd 535
Girard, A. Notiz über die Bestimmung der Phosphorsäure bei Gegenwart von Eisen und Erdmetallen 345
Glénard und Guillermond. Einige Modificationen zur Titration von Chinin 189

Seite
Goppelsröder, F. Beiträge zum Studium der Salpeterbildung . 286
Graham, Th. Anwendung der Diffusion der Flüssigkeiten zur Analyse 69, 103
Grandeau, L. Ueber das Vorkommen von Rubidium in gewissen alkalihaltigen Natur- und Industrieproducten 351
Ueber das Vorkommen von Rubidium in gewissen Vegetabilien 380
Griess, P. Vorläufige Notiz über Diazobenzoësäure 11
Notiz über neue Körper aus der Benzoësäure-Gruppe . . 97
Notiz über neue stickstoffsubstituirte Körper und einige neue Alkohole 449
Guignet, E. Ueber die Benutzung poröser Substanzen zur Dialyse 723
Guillermond, siehe Glénard.

H.

Haag, J. Ueber Dicyandiamid und eine neue daraus entstehende Base 392
Harbordt, C. Zur Kenntniss der Amidobenzoesäure 522
Zur Kenntniss des Rautenöls 525
Hardy, E. Ueber einige Ulminsubstanzen 344
Heintz, W. Ueber die Constitution der Oxacetsäuren 209
Ueber dem Ammoniaktypus angehörige organische Säuren . 228
Ueber die Diglycolsäure (Paraäpfelsäure) 331
Ueber den Acetoxacetsäureäther (Acetoglycolsäureäther) . . 536
Verhalten des Glycolamids zu Basen und Säuren 539
Helm. Darstellung von Zincum tannicum 63
Hirsch. Reinigung des Fuselöls 288
Hlasiwetz, H. Ueber einige Xanthinsäure-Verbindungen . . 257
siehe Barth, L.
Hofmann, A. W. Ueber Diammoniake der aromatischen Reihe . 7
Wirkung des Monochloressigsäureaethylaethers auf Triaethylamin und Triaethylphosphin; ferner des Cyansäureaethylaethers auf Diaethylamin und Triaethylamin 166
Untersuchungen über die von Anilin derivirenden Farbstoffe . 322
Notiz über das Dimethylamin 716
Holzmann, M, Zur Kenntniss der Cermetalle 668
Hurst, W. I. Ueber die schwefelhaltige Verbindung, welche durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf ameisensaures Blei gebildet wird 679
Husemann, A. Zur Kenntniss des Rhodanammoniums und des Harnstoffs 509

Seite

J.

Jones, Bence. Ueber Sedimente im Menschenharn 6
Jeanjean. Notiz über geschwefelte Harnstoffe 549

K.

Kalisch, H. Einrichtung von Behältern, welche durch die meisten sauren und alkalischen Flüssigkeiten nicht angegriffen werden 190
Kämmerer, H. Ueber Brom- und Jodsäure, sowie über Fluor . 435
Kekulé und Linnemann. Ueber die Einwirkung von Jod auf einige organische Schwefelverbindungen 520
Kemper, R. Analysen einiger kampfersauren Salze 395
Kind, A. siehe Zwenger, C.
Kolbe, H. Ueber die chemische Constitution des Asparagins und der Asparaginsäure 139
Ueber die chemische Constitution und künstliche Bildung des Taurins 193
Ueber die chemische Constitution des aus dem Aceton durch nascirenden Wasserstoff erzeugten Alkohols 687
Kraut, K. Ueber die Aether der Mellithsäure 389
Ueber das Wurmsamenöl 610
Kromayer, A. siehe Ludwig, H.
Kuhlmann, F., Sohn. Notiz über einige Verbindungen des Thalliums mit organischen Säuren 690

L.

Lamy, A. Ueber das Thallium, ein neues Metall 428
Lautemann, E. Ueberführung der Chinasäure in Benzoesäure . 451
Ueber die Einwirkung von Jodphosphor auf Pikrinsäure . . 580
Lefebvre, Beobachtungen über die Gegenwart von Rubidium in der Runkelrübe 694
Lefort, J. Chemische und toxicologische Studien über das Morphium und über dessen Uebergang in thierische Flüssigkeiten . 93
Lenssen, E. und Löwenthal, J. Oxalsaures Thonerde-Natron . 542
Levol, A. Beobachtungen über die quantitativen Bestimmungen des Bleis 156
Lieben, Ad. und Bauer, A. Ueber eine neue Reihe zur Gruppe der Aether gehöriger Verbindungen 309
Einwirkung von Zinkäthyl auf Monochloräther 310
Einwirkung von Monochloräther auf Zinkmethyl 312
v. Liebig, J. Darstellung von Jodlithium, Jodcalcium, Jodkalium, Jodnatrium 183

Seite

v. Liebig, J. Alloxan in einem thierischen Secrete 115

Lienau. Darstellung von Argentum nitricum 63

Linnemann, Ed. siehe Kekulé, Aug.

Lisenko siehe Erlenmeyer, E.

Löwenthal, J., siehe Lenssen, E.

Löwig, J. Einwirkung von Natriumamalgam auf Oxaläther . . . 562

Lerch, J. U. Ueber Kohlenoxydkalium und die aus demselben darstellbaren Säuren 619, 660

de Luca, S. Untersuchungen über das mittelst Wasserstoff reducirte Eisen und über die Art, es vor Oxydation zu schützen . . . 95

Beobachtungen über Eisenoxydulverbindungen und Eisenjodür . 696

Ludwig, H. Spaltung des Atropins 82

Ueber Gentianin 547

u. Kromayer, A. Gewinnung des Lactucins 447

Absynthin 62

de Luynes, V. Ueber die Constitution des Erythrits 646

M.

Machuca siehe Friedel.

Maly, R. L. Ueber Darstellung und Constitution der krystallisirbaren Säure im Harze von Pinus Abies 87

Maumené, E. J. Neue Methode der Analyse. (Directe Bestimmung des Sauerstoffs.) 613

Mendius, O. Ueber eine neue Umwandlung der Nitrile 140

Ménétriès, E Ueber die bei der Einwirkung von Bromaethylen auf Strychnin entstehenden Verbindungen 172

Millon, E. Eigenthümliche Wirkungsweise der Affinität 609

Mills, E. J. Ueber Spartein 6

Ueber ein Ammonium-Kupfercyanid 345

Monnet. Ueber einige Farbenreactionen des Phenols 122

Müller, Hugo. Methode zur Darstellung von Chlorsubstitutionsproducten 99

Notiz über Phosphorchlorid 295

siehe Warren de le Rue.

Musculus, T. Ueber die Umwandlung der Stärke in Dextrin und Zucker 169

N.

Naquet, A. Ueber das Trichlortoluen 594

Nicklès, J. Ueber die Analyse von Gusseisen und Stahl. (Bestimmung des Schwefels und Phosphors.) 607

Seite

O.

Otto, R. Ueber einige Derivate der Benzoësäure und Hippursäure . 420

P.

Paraf, A. siehe Schützenberger, P.
Péan de Saint-Gilles. Schwarzes Manganoxychlorür . . 569
siehe Berthelot.
Pebal, L. Directer Beweis für das Zerfallen des Salmiaks in Ammoniak und Chlorwasserstoff bei dem Uebergang in den gasförmigen Zustand 569
Peligot, E. Ueber die Producte der gleichzeitigen Einwirkung von Luft und Ammoniak auf Kupfer 88
Pelouze, J. und Cahours, A. Untersuchungen über das Caproylhydrür und seine Derivate 416
Perrins, D. Ueber Beberin 414
Personne, J. Ueber die Verbindungen des Jods mit dem Zinn . 174
Persoz, J. Bereitung des Salpetersäureäthers 640
Persoz, J., Sohn. Einwirkung von Chlorzink auf Seide . . . 737
Petersen, Th. Erklärung 383
Pettenkofer, M. Beiträge zur Darstellung des ätherischen Bittermandelöls und eines gleichmässigen Bittermandelwassers . . 59
Pfaundler, L. Beiträge zur Kenntniss einiger Fluorverbindungen 698, 725
Pisani. Zur Prüfung auf einige Säuren 157
Pleischl, A. Ueber die Fällbarkeit des Zinns durch Blei und über die Auflöslichkeit des mit Zinn legirten Bleis durch Essigsäure 46
Podevyn, L. Darstellung von Bismuthum tannicum 63
Polli. Ein neues Antidot 191
Provostaye, de la. Notiz über die Form einiger Thalliumsalze . 693

R.

Rammelsberg. Ueber die Isomorphie der Sulfate von Kadmium, Didym und Yttrium 376
Ueber die Verbindung des jodsauren Natrons mit dem Chlornatrium 378
Reboul. Ueber die drei letzten Glieder der Reihe der gebromten Aethylenbromüre 402
Untersuchungen über das Acetylen und das Monobromacetylen 484
Regnault, V. Ueber die specifische Wärme einiger einfachen Körper 178
Rieth, R. u. Beilstein, F. Ueber ein einfaches Verfahren zur Darstellung des Zinkäthyls 488

Seite

Rieth, R. u. Beilstein, F. Ueber neue synthetische Bildungsweisen des Amylens und des Propylens 513
Robinaud. Verfahren zur Erkennung der Reinheit von Bienenwachs 191
Robinet. Ueber eine Beobachtung beim Gefrieren von Trinkwasser 382
Rogojski, J. B. Principien einer rationellen Classification der einfachen Körper und der organischen Verbindungen . . . 596
Rommier, A. u. Bouilhon, Ed. Bildung der Homologen des Chinons durch Oxydation der sauren Steinkohlenöle bei Gegenwart von Schwefelsäure 495
Roscoe, H. E. Ueber die Ueberchlorsäure 44
Ueber den Ueberchlorsäureäther 599
Rosenstiehl. Bemerkung über die Synthese der Glucoside . . . 279

S.

Saintpierre, C. Ueber die Reduction von Eisenchlorid durch Platin, Palladium und Gold, sowie über die Reduction von Gold- und Palladiumchlorid durch Platin 438
siehe Béchamp.
Scheurer-Kestner. Ueber eine neue Klasse von Eisensalzen und über die sechsatomige Natur des Eisens 83
Ueber salpetersaures Eisenoxyd 285
Ueber die Umwandlung von Nitrobenzol in Benzol und Ammoniak 400
Schiel, J. Lehrbuch der organischen Chemie von H. Limpricht 443
Schiff, H. Luftdichter Verschluss mit Kork und Verschluss von Laugengefässen 159
Ueber Diweinsteinsäure und Dibernsteinsäure 375
Untersuchungen über die condensirten Säuren 575
Schlösing, Th. Untersuchungen über die Fabrikation des Chlors . 571
Schlun, Fr. Ueber das Verhalten stickstoffhaltiger Körper bei der trockenen Destillation 432
Schneider, R. Ueber die Amidobuttersäure (Propalanin) . . . 264
Schnitzer, Guido. Ueber die quantitative Bestimmung der Weinsteinsäure und Citronensäure neben einander und neben andern Säuren 314
Schönbein, C. F. Ueber die empfindlichsten Reagentien auf das Wasserstoffhyperoxyd 124
Ueber einige durch die Haarröhrchenanziehung des Papiers hervorgebrachte Trennungswirkungen 347
Schorlemmer, C. Ueber einige Kohlenwasserstoffe aus Steinkohlentheer 659

Seite

Schrader, C. Ueber die höheren Oxydationsstufen des Wismuths 154
Schützenberger, P. Ueber die Chlorjodverbindungen . . . 1
Ueber das essigsaure Cyan 353
Neue Untersuchungen über das essigsaure Jod 354
und **Paraf**, A. Ueber die Wirkung des Ammoniaks auf die Farbstoffe 40
und **Sengenwald**. Ueber die Wirkung des Chlorjods auf einige organische Substanzen 373
Schulze, F. Die Oxonsäure, Product der reducirenden Einwirkung nascirenden Wasserstoffs auf Oxalsäure. 616
Weitere Mittheilung über die Oxonsäure 682
Schwanert, H. Ueber Camphren 553
Seekamp. Ueber die Zersetzung der Oxalsäure durch das Sonnenlicht 284
Sengenwald siehe **Schützenberger**, P.
Siemens, O. Ueber die Amoxacetsäure und einige ihrer Verbindungen 144
Smith, L. Darstellung von unterphosphorigsaurem Chinin . . 158
Stein, W. Ueber das Pflanzengelb 359
Stenhouse, J. Ueber Larixinsäure, einen krystallisirbaren flüchtigen Bestandtheil der Rinde des Lerchenbaums (*Pinus Larix L.*) 491
Stolba, **Franz**. Die Anwendung des schwefelsauren Kupferoxyds und der Salzsäure bei quantitativen Kohlensäurebestimmungen 316
Strecker, A. Ueber einige neue Bestandtheile der Schweinegalle 558
Ueber die Zersetzung des Caffeins durch Barythydrat . . 529
Notiz über eine eigenthümliche Oxydation durch Alloxan . 531

T.

Than, C. Vorkommen des Rubidiums in der Holzasche . . . 543
Thudichum, L. W. Ueber Leucinsäure 5
Terreil, A. Darstellung der Uebermangansäure 437
Troost, L. Ueber das Aequivalentgewicht des Lithiums . . . 608

U.

v. **Uslar**, L. und **Erdmann**, J. Ueber eine neue Methode der Darstellung und Nachweisung der Alkaloide 13

V.

Volhard, J. Ueber Sarkosin 490

W.

Wanklyn, J. A. siehe **Erlenmeyer**, E.

Seite

Warren de la Rue und Müller, H. Ueber einige Derivate der Chrysophansäure 292
Weber, R. Ueber die bei der Schwefelsäurefabrication beobachteten Krystalle 348
Werner, C. Ueber einige schwefelhaltige Verbindungen des Aethylens 581
Ueber Woodöl 588
Wertheim, Th. Beiträge zur Kenntniss des Coniins 454
Wiederhold, E. Ueber die Zersetzung des chlorsauren Kalis bei niederer Temperatur durch Braunstein, eine sogenannte katalytische Erscheinung 503
Wildenstein, R. Ueber salpetersaures Eisenoxyd 143
Williams, Grev. Ueber Kohlenwasserstoffe als Producte der trockenen Destillation der Bogheadkohle 415
Witting, sen. Vorkommen von Mannit 62
Wöhler, F. Blei von kupferrother Farbe 540
Bildung des Acetylens durch Kohlenstoffcalcium 723
Wonfor, W. J. Ueber ein Kaliumeisenkupfercyanür 681
Wundt, W. Lehrbuch der physiologischen Chemie von v. Gorup-Besanez. A. u. d. T.: Lehrbuch der Chemie. Dritter Band. Physiologische Chemie 318
Wurtz, A. Bemerkungen über die Typentheorie 80
Ueber das Aethylenoxyd 161
Neue Bildungsweise einiger Kohlenwasserstoffe 164
Umwandlung des Aldehyds in Alkohol 321
Ueber einen dem Amylalkohol isomeren Körper 563

Z.

Zenger, W. Mikroskopische Messungen der Krystallgestalten einiger Metalle 35
Das gerichtlich-chemische Verfahren bei Vergiftungen durch Arsenik 39
Zinin, N. Ueber das Hydrobenzin, ein Product der Einwirkung des Wasserstoffs auf das Bittermandelöl 385
Zwenger, C. und Dronke, F. Ueber das Rutin 496
und Kind, A. Ueber die Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf Solanin 527

Sachregister.

A.

Seite

Abietinsäure, Darstellung, Eigenschaften und Verbindungen derselben . . . 47
Absynthin, Gewinnung desselben . . . 62
Acetoglycolsäureäther . . . 536
Aceton, die chem. Constitution des aus demselben durch nascirenden Wasserstoff erzeugten Alkohols . . . 687
Acetoxacetsäureäther, Darstellung und Zersetzungen desselben 536
Acetylbisulfid, Darstellung und Eigenschaften desselben . . . 522
Acetylcamphren . . . 557
Acetylen, Synthese desselben . . . 270
— Beiträge zur Geschichte desselben . . . 340
— Gegenwart und Rolle desselben im Leuchtgase . . . 357
— Untersuchungen über dasselbe . . . 484
— Bildung desselben durch Kohlenstoffcalcium . . . 723
Acetylenkupfer, Bildung desselben in den kupfernen Leitungsröhren des Leuchtgases . . . 598
Aconitsäure, Umwandlung derselben durch Natriumamalgam . . . 614
Acrylsäure, Umwandlung von Glycerinsäure in dieselbe . . . 225
Aequivalentgewicht des Lithiums . . . 68 u. 608
Aether, die Bildung und Zersetzung derselben . . . 135
— eine neue Reihe zur Gruppe derselben gehöriger Verbindungen . 309
— der Mellithsäure . . . 389
— Zersetzung derselben durch Wasser . . . 466
Aethsulfacetsäureäthylaether, Darstellung desselben und Einwirkung von PCl_5 . . . 134
Aethalminreihe . . . 344
Aethylaether, zur synthetischen Bildung desselben . . . 461

Seite

Aethylen, einige schwefelhaltige Verbindungen desselben . . 581
Aethylenbromüre, gebromte, die drei letzten Glieder aus der Reihe derselben 402
Aethylenoxyd, Verbindungen desselben 161
— zweifach-salicylsaures 535
Aethylensulfür 399
— und eine Verbindung desselben mit Brom 412
— die Oxydationsproducte desselben 550
Affinität, Untersuchungen über dieselbe 408, 463
— eigenthümliche Wirkungsweise derselben 609
Aldehyd, Umwandlung desselben in Alkohol 321, 460
Alizarin, Wirkung von wässrigem Ammoniak auf dasselbe . . 40
Alkalien, citronensaure, Einwirkung von Chlor auf dieselben . 67
— „ „ „ Brom „ „ . 67
— übermangansaure, die desinficirenden und therapeutischen Eigenschaften derselben 188
Alkaloide, Nachweisung derselben 13
Alkaloid, ein flüchtiges aus Digitalis purpurea 722
Alkohol, Umwandlung von Aldehyd in denselben 321
— aus dem Aceton erzeugt, chemische Constitution desselben . 687
Alkohole, Bildung der Aether aus denselben 136
— Verbindung derselben mit den Säuren 406
— einige neue, aus stickstoffsubstituirten Körpern 450
— Ueberführung der Aldehyde und Ketone in dieselben . . 460
— Verbindung einiger mit derselben Säure 464
Alkylsulfüre, Bereitung derselben 281
Alloxan, Vorkommen desselben in einem thierischen Secrete . 115
— eine eigenthümliche Oxydation durch dasselbe 531
Allyl, Bildung desselben 164
Ameisensaures Blei, Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf dasselbe 679
Amidobenzoesäure, Einwirkung von Salzsäure auf dieselbe . 523
— Einwirkung von Phosphorchlorid auf dieselbe 524
Amidobuttersäure, Darstellung und Verbindungen derselben . 264
Amine, Bildung derselben aus Nitrilen 140
Ammoniak, Wirkung desselben auf die Farbstoffe 40
— Einwirkung desselben, gleichzeitig mit Luft auf Kupfer . . 88
— Umwandlung von Nitrobenzol in Benzol und dasselbe . . 400
— Wirkung desselben auf die Chlorüre des Wismuths . . . 431
— kohlensaures, Wirkung desselben auf Magnesiasalze . . . 602
Ammoniaktypus, demselben angehörige organische Säuren . 228

Seite
Ammoniumkupfercyanid 545
Amoxacetsäure, Darstellung derselben 144
— Aethyl- und Amyläther derselben 150, 152
Amylalkohol, ein demselben isomerer Körper 563
Amylen, Bildung desselben 164
— synthetische Bildung desselben 513
— und einige mit demselben isomere Körper 204
Amylenbromwasserstoff 566
Amylhydrür, Bildung desselben 164
Amylreihe, Bildung von Kohlenwasserstoffen aus derselben . . 268
Amyluiminreihe 345
Amylum, Umwandlung desselben in Dextrin und Zucker . . . 169
Amylwasserstoff 659
Analyse, Anwendung der Diffusion der Flüssigkeiten zu derselben 69
— einiger kampfersauren Salze 395
— organische, eine neue Methode derselben 612
Anilin, die von demselben derivirenden Farbstoffe 322
Anthracen und einige Zersetzungsproducte desselben . . . 459
Anthracenbichlorid 460
Anthracensäure 460
Antimon, Messung der Krystalle desselben 37
Antimonchlorid, Einwirkung desselben auf organische Körper . 102
Antimonoxyd-Kali, weinsaures, Scheidung desselben durch Dialyse 106
Aposorbinsäure, Darstellung und Salze derselben 719
Argentum nitric. cryst., Darstellung desselben 63
Arsenige Säure, Scheidung derselben aus Colloid-Flüssigkeiten . 103
Arsenik, Messung der Krystalle desselben 37
Arsenikvergiftung, gerichtlich-chemisches Verfahren bei derselben 38
Asparagin, Darstellung desselben 117
— die chemische Constitution desselben 139
Asparaginsäure, die chemische Constitution derselben . . . 139
Atome, mehraffine, die Verwandtschaft derselben 297
Atomgewicht des Bleis 637
— des Lithiums 68, 608
Atropin, Verhalten desselben gegen saures chromsaures Kali und Schwefelsäure 62
Azoconydrin 456

Seite

B.

Barytaluminat, lösliches . . . 381
Barythydrat, Zersetzung der Brenztraubensäure durch dasselbe . . . 426
— Zersetzung des Caffeins durch dasselbe . . . 520
Bebeerin . . . 414
Behälter, Einrichtung solcher, die durch die meisten sauren und alkalischen Flüssigkeiten nicht angegriffen werden . . . 190
Benzil, Beitrag zur Geschichte desselben . . . 380
Benzoesäure, Bildung derselben . . . 423
— einige Derivate derselben . . . 420
— Ueberführung der Chinasäure in dieselbe . . . 451
Benzol, Entstehung desselben aus dem Nitrobenzol . . . 400
Benzonitril, eine Base daraus . . . 141
Benzoylchrysamminsäure . . . 295
Benzoylchrysophansäure . . . 292
Benzoylfluorür . . . 579
Bibromaethylen . . . 486
Bichloroharmin, Darstellung und Salze desselben . . . 468
Bichlorhippursäure . . . 421
Bichlorbenzoesäure . . . 422
Bienenwachs, Verfahren zur Erkennung der Reinheit desselben . . . 192
Bihydrocarboxylsäure . . . 626
Bijodphenylsäure . . . 374
Binitroxanthracen . . . 400
Bioxyaethulminsäure . . . 344
Bismuthum tannicum, Darstellung desselben . . . 63
Bittermandelöl, ätherisches, Darstellung desselben . . . 59
— Einwirkung von Wasserstoff auf dasselbe . . . 386
Bittermandelwasser, Darstellung desselben . . . 60
Blausäure, Bestimmung derselben im Bittermandelwasser . . . 61
Blei, Fällbarkeit desselben durch Zinn . . . 48
— Löslichkeit desselben in Essigsäure bei der Legirung mit Zinn . . . 46
— quantitative Bestimmung desselben . . . 156
— Einwirkung von Wasser auf dasselbe . . . 190
— von kupferrother Farbe . . . 540
— neue Verbindungen desselben und dessen Atomgewicht . . . 637
Bleibromacetin . . . 639
Bleichloracetin . . . 638
Bleijodacetin . . . 639
Blutlaugensalz, gelbes, Einwirkung der Eisenoxydulsalze auf dasselbe . . . 58

Seite
Blutlaugensalz, Einwirkung von Schwefelsäure auf dasselbe . 57
Bogheadkohle, Producte der trocknen Destillation derselben . 415
Bor, specifische Wärme desselben 182
— eine neue Reihe von organ. Verbindungen, welche dasselbe enthalten 673
Bordioxyaethyl 678
Borsäureäther, Darstellung desselben 673
— Einwirkung von Zinkäthyl auf denselben 674
Bortriaethyl. 674
Bortrimethyl 705
Brenztraubensäure, Zersetzung derselben durch Barythydrat . 426
Brom, Einwirkung desselben auf Holzgeist 68
— „ „ „ Citronensäure 67
— „ „ „ citronensaure Alkalien . . . 67
— „ „ „ Essigsäure-Methyläther . . . 67
— Erkennung desselben 157
— und Wasser als Oxydationsmittel 487
Bromacetylen 485
Brombenzoesaures Natron, Einwirkung von Chlorjod auf dasselbe 373
Bromsäure 435
Brucin, Erkennung desselben 16
— neutrales chromsaures 651
— saures chromsaures 651
Butyljodür 647

C.

Cadmiumsulfat, Isomorphie desselben mit Didym- und Yttriumsulfat 376
Caesium, Vorkommen desselben im Carnallit 606
— reiche Quelle dafür 158
Caffeidin 529
Caffein, Zersetzung desselben durch Barythydrat 529
Camphren 553
Camphrensäure 555
Caproylwasserstoff 659
— und seine Derivate, Untersuchungen darüber 416
Caprylchlorid 660
Caprylen 660
Caprylwasserstoff 660
Carboxylsäure 661

	Seite
Cermetalle, Zur Kenntniss derselben	668
Chemie, die Theorie derselben	18
Chinasäure, Ueberführung derselben in Benzoesäure	451
Chinidin, neutrales chromsaures	650
Chinin, zur Titration desselben	189
— schwefelsaures, zur Untersuchung desselben	123
— unterphosphorigsaures	158
— neutrales chromsaures	649
Chinon, Bildung der Homologen desselben	493
Chlor, Einwirkung desselben auf Abietinsäure	54
— „ „ „ Holzgeist	67
— „ „ „ Citronensäure	68
— „ „ „ Essigsäure-Methyläther	67
— „ „ „ citronensaure Alkalien	67
— „ „ „ Essigsäureanhydrid	223
— „ „ in Gegenwart von Jod auf organische Körper	100
Chlor, die Fabrikation desselben	571
Chloracetisation, eine Methode, örtliche Anästhesie zu erzeugen	196
Chloraethulminsäure	344
Chloride, Prüfung auf dieselben	157
Chlorjod, festes, Darstellung desselben	1
— Wirkung desselben auf einige organische Substanzen	373
— Benutzung desselben zur Darstellung von Chlorsubstitutionsproducten	100
Chlorjodoform, Einwirkung von Zinkäthyl auf dasselbe	518
Chlorkohlenstoff, doppelter, Einwirkung auf Zinkäthyl	513
— anderthalbfacher, Einwirkung auf Zinkäthyl	518
— einfacher, Einwirkung auf Zinkäthyl	516
Chlornatrium, Verbindung desselben mit jodsaurem Natron	378
Chloroform, Einwirkung desselben auf Zinkäthyl	515
Chlorsaures Kali, Zersetzung desselben	503
Chlorsubstitutionsproducte, Methode zur Darstellung derselben	99
Chlorverbindungen des Phosphors, Atomigkeit derselben	471
— des Phosphors, Einwirkung derselben auf Schwefelmetalle	539
Chlorwasserstoff, Einwirkung desselben auf Abietinsäure	52
Chlorzink, Einwirkung desselben auf Seide	737
Cholin	558
Chromsäure, Einwirkung derselben auf Pflanzenalkaloide	649
Chrysophansäure, einige Derivate derselben	292

Seite

Cinchonin, neutrales chromsaures 650
Citronensäure, Einwirkung von Chlor auf dieselbe . . . 66
— Einwirkung von Brom auf dieselbe 67
— quantitative Bestimmung derselben neben andern Säuren . . 314
— Unterscheidung derselben von der Weinsäure 388
Citronensaures Eisenoxydul 697
Classification der einfachen Körper und der organischen Verbindungen 596
Codein, basisch chromsaures 651
Colloïdsubstanzen 70
— Darstellung derselben durch Dialyse 78
Colloïdalzustand der Materie 106
Cesium, Beiträge zur Kenntniss desselben 454
Cesylen 458
Cyan, essigsaures 353
Cyansäureaethylaether, Einwirkung desselben auf Diaethylamin und Triaethylamin 168
Cyanwasserstoffsäure, Prüfung auf dieselbe 157

D.

Destillation, trockne, Verhalten stickstoffhaltiger Körper bei derselben 452
— trockne, der Bogheadkohle 415
Dextrin, Entstehung desselben aus Stärke 170
Diaethylamin, Einwirkung von Cyansäureaethylaether auf dasselbe 168
Dialysator 75
Dialyse 77
— Benutzung poröser Substanzen zu derselben 723
Diamylenoxyd 204
Diazobenzoesäure, Darstellung und Verbindungen 11
Dibernsteinsäure 375
Dicaproyliak 419
Dichlorabietinsäure, Darstellung, Eigenschaften und Verbindungen derselben 54
Dichtigkeitsmesser, hydrostatischer 33
Dicyandiamid 392
— identisch mit Param 552
Dicyandiamidin 398
Didymsulfat, Isomorphie desselben mit Cadmium- und Yttriumsulfat 376

Seite

Diffusion, Anwendung derselben zur Analyse 69
Digitalinum fluidum 723
Digitalis, purpurea, ein flüchtiges Alkaloid aus derselben . . . 722
Diglycolsäure, Salze derselben 331
Dimethylamin, Darstellung desselben 716
Disulfaethylensäure 586
Diweinsteinsäure 375
Doppelchlorüre, durch Phosphorchlorid gebildete 121
Dulcit, dessen Identität mit Melampyrin 531

E.

Eis, specifisches Gewicht desselben 438
Eisen, die sechsatomige Natur desselben 87
— eine neue Klasse von Salzen desselben 83
— Untersuchung des mittelst Wasserstoff reducirten und die Art der Aufbewahrung desselben 95
— die Atomgrösse desselben und deren Wirkungswerth . . . 129
Eisenchlorid, Reduction desselben durch Platin, Palladium und Gold 433
Eisenjodür 697
Eisenoxyd, salpetersaures 143, 285
Eisenoxydulverbindungen, Beobachtungen über dieselben . . 696
Erklärung 383
Erythrit, die Constitution desselben 646
Essigaether, quantitative Bestimmung desselben 652
Essigsäureanhydrid, Wirkung von Chlor auf dasselbe . . . 223
Essigsäure-Methylaether, Einwirkung von Chlor auf denselben 67
— Einwirkung von Brom auf denselben 67
Evonymit 534

F.

Farbstoffe, die von Anilin derivirenden 322
Ferrocyankalium, Einwirkung der Eisenoxydulsalze auf dasselbe 58
— Einwirkung von Schwefelsäure auf dasselbe 57
Fischschuppen, Perlweiss derselben 96
Fleischmilchsäure, Vorkommen derselben in der Schweinegalle 558
Fluor, Isolirungsversuche 436, 733
Fluorsilber 693
Fluorüre, Beiträge zur Geschichte derselben 577



Seite

Fluorverbindungen, zur Kenntniss einiger derselben . . . 696
Flusssäure 739
Fuselöl, Reinigung desselben 286

G.

Gentianin 547
Glasflaschen und Steinkrüge, gesprungene wasserhaltend zu machen 224
Glucoside, Bemerkung über die Synthese derselben . . . 279
Glycerin, Darstellung von Propyljodür aus demselben . . . 43
Glycerinphosphorsäure, Vorkommen in der Schweinegalle . 558
Glycerinsäure, die Umwandlung derselben in Acrylsäure . . 225
Glycolamid, Verhalten desselben zu Basen und Säuren . . 539
Glycoläpfelsäure 562
Glycolsäure (Oxonsäure), aus Oxalsäure entstanden . . . 682
Glycose, Entstehung derselben aus Stärke mittelst Diastase . . 169
Gold, Messung der Krystalle desselben 37
— elektrochemische Reduction desselben 479
Goldchlorid, Reduction desselben durch Platin 433
Guanin, identisch mit dem Perlweiss der Fischschuppen . . . 96
Gurgunsäure, Darstellung und Verbindungen derselben . . . 591
Gusseisen, zur Analyse desselben 607

H.

Haarröhrchenanziehung des Papiers, Trennungswirkungen durch dieselbe 347
Hämatin, Wirkung des Ammoniaks auf dasselbe 42
Harmin, Derivate desselben 408
Harnsedimente 6
Harnstoff, Umwandlung desselben 342
— Zur Kenntniss desselben 509
Harnstoffe, die Bildung derselben 482
— Notiz über geschwefelte 549
Hexylen 645
Hexylhydrür 416
Hexyljodür 644
Hippursäure, einige Derivate derselben 420
Holzgeist, Einwirkung von Chlor auf denselben 67
— Einwirkung von Brom auf denselben 68
Hydracrylsäure, Darstellung und Salze derselben 225
Hydrobenzoin 385

Seite

Hydrocarboxylsäure . . . 660
Hydrokrokonsäure . . . 664
Hydropiperinsäure, Darstellung und Verbindungen . . . 8
Hydrothiokrokonsäure . . . 665
Hydurilsäure, Untersuchung derselben . . . 289

I.

Iridium, specifische Wärme desselben . . . 179
Irid-Osmium, Messung der Krystalle desselben . . . 37
Isodiglycoläthylensäure . . . 242

J.

Jod, Erkennung desselben . . . 157
— Einwirkung desselben auf Zinn . . . 174
— essigsaures . . . 354
— Einwirkung desselben auf einige organische Schwefelverbindungen . . . 320
— Einwirkung desselben auf Natriummercaptid . . . 320
— Einwirkung desselben auf thiacetsaure Salze . . . 321
Jodcalcium, Darstellung desselben . . . 183
Jodchlorür, festes, Darstellung desselben . . . 1
— Bildung einer Doppelverbindung mit Phosphorchlorid . . . 121
Jodlithium, Darstellung desselben . . . 183
Jodkalium, Darstellung desselben . . . 185
Jodnatrium, Darstellung desselben . . . 185
Jodphosphor, Einwirkung desselben auf Pikrinsäure . . . 520
Jodsäure . . . 436
Jodsaures Natron, Verbindung desselben mit Chlornatrium . . . 376
Jodwasserstoffsäure, Darstellung derselben . . . 43
Jodzinn, einfach, Doppeljodür von demselben . . . 176

K.

Kadmiumsulfat, Isomorphie desselben mit Didym- und Yttriumsulfat . . . 376
Kaliumeisencyanür, Einwirkung der Eisenoxydulsalze auf dasselbe . . . 38
— Einwirkung von Schwefelsäure auf dasselbe . . . 37
Kaliumeisenkupfercyanür . . . 661
Kalkphosphat im Menschenharn . . . 6
Kampfersaure Salze, Analyse einiger derselben . . . 396
Kerosolen, ein Anästheticum . . . 187

Seite

Ketone, Ueberführung derselben in Alkohole 460
Kobalt, specifische Wärme desselben 180
— elektrochemische Reduction desselben 478
Kohlenoxydkalium und die aus demselben darstellbaren Säuren 619
Kohlensäure, Anwendung von schwefelsaurem Kupferoxyd zur quantitativen Bestimmung derselben 316
Kohlensaures Ammoniak, Wirkung desselben auf Magnesiasalz 602
Kohlensaures Eisenoxydul 697
— Magnesia-Ammoniak, Löslichkeit desselben 604
Kohlenstoffcalcium, Bildung des Acetylens durch dasselbe . 723
Kohlenwasserstoffe, neue Bildungsweise einiger derselben . 164
— Bildung solcher aus der Amylreihe 266
— C_nH_{2m}, Bemerkungen über die Derivate derselben . . . 304
— Bildung derselben 338
— als Producte der trockenen Destillation der Bogheadkohle . 415
— aus Steinkohlentheer 659
Krokonsäure 663
Krystalle, einiger Metalle, mikroskopische Messungen derselben . 35
— bei der Schwefelsäurefabrikation beobachtet 348
Krystalloidsubstanzen 70
Kupfer, Messung der Krystalle desselben 37
— gleichzeitige Einwirkung von Luft und Ammoniak auf dasselbe 88

L.

Lactucin, Gewinnung desselben 447
Larixinsäure, Darstellung und Salze derselben 491
Leucanilin, Darstellung und Salze desselben 328
Leuchtgas, Gegenwart und Rolle des Acetylens in demselben . 357
Leucinsäure, Darstellung, Eigenschaften und Salze derselben . 5
Lithium, Atomgewicht desselben 68, 608
— specifische Wärme desselben 179
— Vorkommen desselben im Meteorsteine vom Capland . . 639
Löslichkeit des kohlensauren Magnesia-Ammoniaks 604
Luft, Einwirkung derselben gleichzeitig mit Ammoniak auf Kupfer . 88

M.

Magnesia-Ammoniak, kohlensaures, Löslichkeit desselben . 604
Magnesiasalze, Wirkung von kohlens. Ammoniak auf dieselben . 602
Magnesium, specifische Wärme desselben 178

Seite
Mangan, specifische Wärme desselben . . . 180
Manganoxychlorür, schwarzes . . . 569
Mannit, Darstellung desselben . . . 62
— Einwirkung von Salpetersäure auf denselben . . . 79
Melampyrin, dessen Identität mit Dulcit . . . 534
— die Constitution desselben . . . 641
Melin . . . 250
Melletin . . . 365
Mellithsäure, die Aether derselben . . . 389
Mesotartersäure, Darstellung und Salze derselben . . . 721
Messungen, mikroskopische, der Krystalle einiger Metalle . . . 36
Metaphloron . . . 499
Meteorstein, vom Capland, Vorkommen von Lithium und Strontium in demselben . . . 639
Methulmenbromür . . . 344
Methulminreihe . . . 345
Methylaether, essigsaurer, Einwirkung von Chlor auf denselben . . . 67
— „ „ „ Brom „ . . . 67
Methylcamphren . . . 557
Mikroskop, Benutzung desselben zur Photometrie . . . 64
Milchsäure, Entstehung derselben aus Propionsäure . . . 87
Milchzucker, eine neue Säure aus demselben . . . 234
Monobromacetylen . . . 484
Monobromaethylbromür, Einwirkung von Natriumäthylat auf dasselbe . . . 65
Monobrompropionsäure . . . 87
Monochloraether, Einwirkung von Zinkäthyl auf dieselben . . . 310
— „ „ Zinkmethyl „ „ . . . 312
Monochlorbenzoesäure . . . 122
Monochloressigsäureaethylaether, Wirkung desselben auf Triaethylamin . . . 166
Monochloressigsäureäthyläther, Wirkung desselben auf Triaethylphosphin . . . 167
Monochlorhippursäure . . . 420
Monojodphenylsäure . . . 374
Morin und die s. g. Moringerbsäure . . . 143
Morphium, Erkennung desselben . . . 16, 94
— chemische und toxikologische Studien über dasselbe und dessen Uebergang in thierische Flüssigkeiten . . . 93
— Flüchtigkeit desselben . . . 96
— Auffindung desselben bei Vergiftungen . . . 466

Seite

N.

Naphtylalkohol . . . 451
Narcotin, Erkennung desselben . . . 16
Natriumamalgam, Einwirkung desselben auf Oxaläther . . . 562
— Einwirkung desselben auf Aconitsäure . . . 614
Natriummercaptid, Einwirkung von Jod auf dasselbe . . . 520
Natron, schwefligsaures, als Antidot . . . 191
Nickel, specifische Wärme desselben . . . 180
— elektrochemische Reduction desselben . . . 478
Nitrile, eine neue Umwandlung derselben . . . 140
Nitroanissäure, Producte der Reduction derselben . . . 597
Nitrobenzoesaures Natron, Einwirkung von Chlorjod auf dasselbe . . . 373
Nitrobenzol, Umwandlung desselben in Benzol und Ammoniak . . . 400
Nitroleucinsäure, Darstellung derselben . . . 6
Nitromonochlorbenzoesäure . . . 422

O.

Oenanthylalkohol, Bildung desselben . . . 486
Oenanthylchlorid . . . 659
Oenanthylen . . . 660
Oenanthylwasserstoff . . . 659
Osmium, specifische Wärme desselben . . . 179
Osmose . . . 112
Oxacetsäuren, die Constitution derselben . . . 209
Oxaläther, Einwirkung von Natriumamalgam auf denselben . . . 562
Oxalsäure, Erkennung derselben . . . 156
— Zersetzung derselben durch das Sonnenlicht . . . 284
Oxalsaures Thonerde-Natron . . . 542
Oxanthracen . . . 460
Oxonsäure, aus Oxalsäure entstanden . . . 616, 682
Oxydation organischer Körper mittelst Brom und Wasser . . . 487
Oxybenzoesäure, Darstellung derselben . . . 97
Oxykrokonsäure . . . 666
Oxyphensäure, Entstehung derselben . . . 8

P.

Palladiumchlorid, Reduction desselben durch Platin . . . 438
Papier, Trennungswirkungen durch die Haarröhrchenanziehung desselben . . . 347

Seite

Paraäpfelsäure 331
Paranaphtalin und einige Zersetzungsproducte desselben . . 459
Paraweinsäure, Entstehung derselben aus Mannit, Schleimsäure, Milchzucker 79
Peganum Harmala, Untersuchungen über die Saamen . . . 468
Pflanzenalkaloide. Einwirkung von Chromsäure auf dieselben 649
Pflanzengelb 359
Phenol, einige Farbenreactionen desselben 122
Phenylendiamin, Eigenschaften desselben 8
Phenylsäure, Einwirkung von Chlorjod auf dieselbe . . . 374
Phenylschwefelsäure, einige Farbenreactionen derselben . . 123
Phloron 495
Phosphor, freier in Austern 191
— Atomigkeit der Chlorverbindungen desselben 471
— Bestimmung desselben im Gusseisen und Stahl 607
Phosphorchlorid, Bereitung desselben 285
— Einwirkung desselben auf eine Anzahl chemischer Elemente . 119
— Verbindung desselben mit Chlorüren 121, 572
— Einwirkung desselben auf Amidobenzoesäure 524
Phosphoroxybromid, Bildung desselben 119
Phosphoroxychlorid, die Formel desselben und Einwirkung auf organische Salze 472
Phosphorsäure, Bestimmung derselben bei Gegenwart von Eisen und Erdmetallen 345
— Atomigkeit derselben 471
Phosphorsulfobromid, Darstellung desselben 119
Phosphorsulfochlorid, Darstellung desselben 119
Photometrie, mittelst des Mikroskops 64
Phtalsäure, die Molekularconstitution derselben 595
— Entstehung derselben aus Wurmsamenöl 612
Phytomelin 359
Pikrinsäure, Einwirkung von Jodphosphor auf dieselbe . . . 520
Piperinsäure 8
Platin, Reduction von Eisenchlorid durch dasselbe 433
— elektrochemische Reduction desselben 479
Poröse Substanzen, Benutzung derselben zur Dialyse . . . 728
Propalanin 264
Propionsäure, Umwandlung derselben in Milchsäure . . . 87
Propylen, synthetische Bildung desselben 313
Propyljodür, Darstellung aus Glycerin 43

Seite

Q.

Quercetin 501
— Wirkung des Ammoniaks auf dasselbe 41
Quercimelin 365
Quercitrin 361

R.

Rautenöl, Zur Kenntniss desselben 525
Recensionen: Anthon, Handwörterbuch der chemisch-pharmaceutischen etc. Nomenclatur 459
Hiller, Lehrbuch der Chemie 247
Mendelejeff, Organische Chemie 271
Erdmann, Ueber das Studium der Chemie . 277, 440
v. Gorup-Besanez, Lehrbuch der Chemie, III. Bd. Physiologische Chemie 348
Limpricht, Lehrbuch der organischen Chemie . 443
Mohr, Lehrbuch der chemisch-analytischen Titrirmethode 511
Hasselt, van, Handbuch der Giftlehre, frei bearbeitet von J. B. Henkel 738
Stehl, Qualitative chemische Analyse 744
Reduction der Nitroanissäure 597
— elektrochemische, von Kobalt, Nickel, Gold, Silber und Platin . 478
— von Eisenchlorid durch Platin, Palladium und Gold, und von Gold- und Palladiumchlorid durch Platin 433
Rhodanammonium 509
Rhodium, specifische Wärme desselben 179
Rhodizonsäure 664
Rosanilin, Darstellung und Salze desselben 394
Rubidium, reiche Quelle dafür 158
— Vorkommen desselben in gewissen alkalihaltigen Natur- und Industrieproducten 354
— Vorkommen desselben in gewissen Vegetabilien 380
— „ „ in der Runkelrübe 604
— „ „ im Carnallit 606
— „ „ im Feldspath 606
— „ „ in der Holzasche 548
— Vorkommen und Gewinnung desselben 445, 543
Ruthenbasen, ammoniakhaltige 117
Rutin, Darstellung desselben 407
Rutinsäure 359

Seite

S.

Säureanhydride, Untersuchungen über dieselben . . . 407
Säure, eine neue aus dem Milchzucker . . . 234
Säuren, organische, dem Ammoniaktypus angehörige . . . 228
— Verbindung derselben mit den Alkoholen . . . 408, 463
— condensirte, Untersuchungen über dieselben . . . 575
— organische, Salze des Thalliums mit denselben . . . 690
— zwei neue organische . . . 712
Salicylsaures Aethylenoxyd, zweifach . . . 535
Salmiak, Beweis für das Zerfallen desselben beim Uebergang in den gasförmigen Zustand . . . 569
Salpeterbildung, Beiträge zum Studium derselben . . . 286
Salpetersäure, Prüfung auf dieselbe . . . 157
Salpetersäureäther, Bereitung desselben . . . 640
Salpetrige Säure, Einwirkung derselben auf Diamidverbindungen . . . 98
— Bildung derselben bei der Einwirkung von Ammoniak und Luft auf Kupfer . . . 88
Salzsäure, Einwirkung derselben auf Amidobenzoesäure . . . 523
— Einwirkung derselben auf Solanin . . . 527
Salze, organische, Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf dieselben . . . 472
Sarkosin, Darstellung desselben . . . 490
Sauerstoff, directe Bestimmung desselben . . . 613
Schiessbaumwolle, Zersetzung derselben im zerstreuten Tageslicht . . . 96
Schleimsäure, Einwirkung von Salpetersäure auf dieselbe . . . 79
Schmelzpunkt, Bestimmung desselben bei Körpern von geringem Wärmeleitungsvermögen . . . 401
Schmelztiegel, aus Speckstein . . . 192
Schwefel, Bestimmung desselben im Gusseisen und Stahl . . . 607
Schwefelcyanammonium . . . 509
Schwefelmetalle, Einwirkung der Chlorverbindungen des Phosphors auf einige derselben . . . 539
Schwefelsäure, Einwirkung derselben auf Abietinsäure . . . 55
— Einwirkung derselben auf Kaliumeisencyanür . . . 57
Schwefelsäurefabrikation, Krystalle bei derselben . . . 348
Schwefelverbindungen, organische, Einwirkung von Jod auf dieselben . . . 520
Schwefelwasserstoff, Einwirkung desselben auf ameisensaures Blei . . . 670

Seite

Schweinegalle, einige neue Bestandtheile derselben 558
Silber, reines, Darstellung desselben aus kupferhaltigem . . . 62
— elektrochemische Reduction desselben 479
Silberoxyd, salpetersaures, krystallisirtes, Darstellung desselben . . 63
Silicium, krystallisirtes 177
— specifische Wärme desselben 181
Solanicin 527
Solanidin 529
Solanin, Einwirkung concentrirter Salzsäure auf dasselbe . . . 527
Spartein, Darstellung und Verbindungen desselben 6
Specifisches Gewicht des Eises 438
Stärke, Umwandlung derselben in Dextrin und Zucker 169
Stahl, zur Analyse desselben 607
Steinkohlentheer, einige Kohlenwasserstoffe aus demselben . . 659
Stickstoff, freier, die Affinitäten desselben 476
Stickstoffhaltige Körper, Verhalten derselben bei der trocknen Destillation 452
Stickstoffmagnesium 476
Stickstoffsubstituirte Körper 449
Strontium, Vorkommen desselben im Meteorsteine vom Capland . 639
Strychnin, Erkennung desselben 16
— Scheidung desselben durch Dialyse 106
— Einwirkung von Bromäthylen auf dasselbe 172
— Auffindung desselben bei Vergiftungen 466
— saures chromsaures 651
Sulfhydrate, mehräquivalentiger Alkoholradicale 711
Sulfokohlensäureäthyläther 509
Sulfosäuren, organische und deren Oxydationsproducte . . . 632
Sylvinolsäure, Darstellung und Salze derselben 52
Synthese, des Acetylens 270
— der Glucoside 279
— des Aethyläthers, Notiz über dieselbe 481
— des Amylens und Propylens 513

T.

Taurin, die chemische Constitution und künstliche Bildung desselben 193
Tellur, Messung der Krystalle desselben 37
Temperatur, Einfluss derselben auf die Diffusion 76
— Einfluss derselben auf die Verbindung der Säuren mit den Alkoholen 408

Seite

Thallium, ein neues Metall 428
— einige Verbindungen desselben mit organischen Säuren . . . 690
Thalliumsalze, die Form einiger derselben 693
Theorie, der Chemie 18
Thiacetsaure Salze, Einwirkung von Jod auf dieselben . . . 521
Thioformylsäure 679
Thonerde-Natron, oxalsaures 542
Thonerdesalze, reine, für die Industrie 381
Titration von Chinin 159
Toluylendiamin, Eigenschaften desselben 8
Toluylsäurereihe 406
Trennungswirkungen, durch Haarröhrchenanziehung des Papiers hervorgebracht 347
Triaethylamin, Einwirkung von Cyansäureaethylaether auf dasselbe 163
— Einwirkung von Monochloressigsäureaethylaether auf dasselbe 166
Triaethylphosphin, Einwirkung von Monochloressigsäureaethylaether auf dasselbe 167
Trichlortoluen 594
Trihydrocarboxylsäure 622
Trinkwasser, eine Beobachtung beim Gefrieren desselben . . . 382
Typentheorie, Bemerkungen über dieselbe 80

U.

Ueberchlorsäure, Darstellung und Eigenschaften derselben . . 44
Ueberchlorsäureäther, Darstellung und Eigenschaften desselben 599
Ueberchromsäure, Bildung und Zusammensetzung derselben . . 59
Uebermangansäure, Darstellung derselben 437
Ulminsubstanzen 344
Uvitinsäure 427
Uvitonsäure 428

V.

Veratrin, Erkennung desselben 16
Verbindungen, eine neue Reihe, zur Gruppe der Aether gehörig 309
Vergiftung, durch Arsenik, gerichtlich chemisches Verfahren bei derselben 38
Verschluss, luftdichter, mit Kork 159
— luftdichter, von Laugengefässen 159
Verwandtschaft, der mehraffinen Atome 297

Seite

W.

Wärme, specifische, einiger einfachen Körper 178
Wasser, Einwirkung desselben auf Blei 190
— Zersetzung der Aether durch dasselbe 466
Wasserstoffgaslampe, starkleuchtende 186
Wasserstoffhyperoxyd, Verhalten desselben zu andern höher oxydirten Körpern 59
— Reagentien auf dasselbe 124
— eine neue Darstellungsweise desselben 695
Weinsteinsäure, quantitative Bestimmung derselben neben andern Säuren 314
— Unterscheidung derselben von der Citronensäure . . . 383
Wismuth, Messung der Krystalle desselben 37
— gerbsaures, Darstellung desselben 63
— die höheren Oxydationsstufen desselben 154
— Wirkung des Ammoniaks auf die Chlorüre desselben . . 481
Wismuthsäure, Darstellung derselben 480
Wolfram, specifische Wärme desselben 181
Wolframsäure, Bereitung und Verbindungen derselben . . 570
Woodöl 588
Wurmsamenöl, Untersuchung desselben 610

X.

Xanthinsäure, einige Verbindungen derselben 257

Y.

Yttriumsulfat, Isomorphie desselben mit Cadmium- und Didymsulfat 370

Z.

Zersetzung, der Oxalsäure durch das Sonnenlicht 284
Zincum tannicum, Darstellung desselben 63
Zink, Messung der Krystalle desselben 37
Zinkaethyl, Einwirkung desselben auf Doppelt-Chlorkohlenstoff . 513
— Einwirkung desselben auf Anderthalb-Chlorkohlenstoff . . 516
— Einwirkung desselben auf Einfach-Chlorkohlenstoff . . . 516
— Einwirkung desselben auf Chlorjodoform 518
— Einwirkung desselben auf Monochloräther 310
— Einwirkung desselben auf Borsäureäther 674
— Darstellung desselben 486

	Seite
Zinkmethyl, Einwirkung desselben auf Monochloraether . . .	705
-- Einwirkung desselben auf Borsäureaether	312
Zimmtsäure, Wirkung von nascirendem Wasserstoff auf dieselbe .	170
Zinn, Fällbarkeit desselbon durch Blei	46
— Einwirkung von Jod auf dasselbe	174
Zinnoxydjodüre	176
Zucker, Entstehung desselben aus Stärke mittelst Diastase . .	169



Ueber die Chlorjodverbindungen.

Von *Paul Schützenberger.*

Alles, was bis jetzt über die Chlorjodverbindungen bekannt ist, findet sich in Berzelius Lehrbuch der Chemie zusammengestellt. Es giebt nach diesem Schriftsteller zwei verschiedene Verbindungen dieser Metalloide. Die erste (Jodchlorür) erscheint als eine braune, in Wasser ohne Zersetzung lösliche Flüssigkeit und wird dargestellt entweder durch Erwärmen einer Mischung von bestimmten Mengen Jod's und chlorsauren Kali's, oder auch indem man trockenes Chlor auf überschüssiges Jod einwirken lässt und das erhaltene Product durch Destillation vom Jodüberschusse trennt. Die zweite (Jodchlorid ICl_3) ist ein fester, gelber, schmelzbarer, in glänzenden Nadeln krystallisirbarer Körper, der sich in Wasser löst, aber dabei in ClH, JO_5 und eine noch unerforschte Chlorjodverbindung zerfällt.

Die Geschichte des Chlorids ist bis auf seine Zersetzung durch Wasser hinlänglich bekannt. Nicht so verhält es sich mit dem Jodchlorür. Meine Arbeit hierüber war bereits vollendet, als ich von einer im Monat März 1854 durch Hrn. Julius Trapp in den Sitzungsberichten der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Sct. Petersburg (Band XIII. S. 13) veröffentlichten Mittheilung über die Chlorjodverbindungen Kenntniss erhielt. Trapp's Beobachtungen stimmen zwar in Vielem mit den meinigen überein, da aber der Einklang nicht vollständig und seine Abhandlung sonst nirgends erschienen ist, so werde ich, wenn auch meine Arbeit ihrer Prioritätsansprüche verlustig ist, unsere beiderseitigen Resultate in der Kürze mittheilen.

Nach Trapp erhält man ein mit dem flüssigen Jodchlorür isomeres Product, wenn man einen raschen Strom von trockenem

Chlorgas über geschmolzenes Jod bis zu vollständigem Aufbrauche des letzteren hinweggleitet. Der neue Körper destillirt und setzt sich in der Vorlage in Gestalt von schönen, hyacinthrothen, oft mehr als decimeterlangen prismatischen Krystallen an. Er schmilzt bei 25 Grad und krystallisirt wieder beim Erkalten. Wird er in Wasser gelöst, so scheidet sich Jod ab und die Flüssigkeit wird sauer. Nach dem Verfasser lässt sich das flüssige Chlorjod nicht in die feste Modification umwandeln.

Ich habe meinerseits denselben Körper in langen, durchsichtigen Prismen und zwar in den verschiedensten Umständen, wo sich jedesmal auch das flüssige Jodchlorür bilden konnte, erhalten. Es muss jedoch erwähnt werden, dass ich im Winter, bei ziemlich niederer Temperatur arbeitete. Im Sommer erhielt ich stets ein flüssiges Product, wie sich aus Nachstehendem leicht erklären lässt. Ich erhielt den Körper unter folgenden Umständen:

1) Ich liess in der Kälte einen Strom von trokenem Chlorgas über Jod (100 Gramm) hinstreichen. Nachdem die Masse unter schwacher Wärmeentwicklung allmälig flüssig geworden und kein festes Jod mehr vorhanden zu sein schien, setzte ich der in der Retorte enthaltenen Flüssigkeit einen Jodüberschuss (50 Gramm) zu. Die Flüssigkeit wurde alsdann bei genauer Beobachtung des Thermometerstandes destillirt; das Meiste ging bei 100 bis 102 Grad über und als das Thermometer zu steigen anfing, wurde die Destillation unterbrochen. In der Retorte war beinahe ausschliesslich nur geschmolzenes Jod (50 bis 60 Gramm), das alsbald krystallisirte, zurückgeblieben. Das Destillat wurde einer zweiten Destillation unterworfen und das zwischen 100 und 102 Grad übergehende Product in zwei langhalsigen Kolben aufgefangen. Als die erste Hälfte in offenem Kolben bis auf 10 Grad erkaltet war, fing sie, gleich geschmolzenem Schwefel, unter merklicher Wärmeentwicklung an, zu krystallisiren. Beim Umdrehen des Kolbens kam eine ausgezeichnete Krystalldruse mit mehr als 5 Centimeter langen Nadeln zum Vorschein und die davon ablaufende Flüssigkeit begann ebenfalls zu krystallisiren. Der Kolben wurde nun zugeschmolzen und so erhalten sich die Krystalle schon Monate lang unverändert.

Der zweite Kolben wurde vor dem Erstarren der Flüssigkeit zugeschmolzen und blieb, obgleich er 24 Stunden lang einer Kälte von 2 bis 3 Grad über Null ausgesetzt war, völlig unverändert. Als ich aber die ausgezogene Spitze des Kolbenhalses abbrach, wurde die Flüssigkeit, gleich einer übersättigten Glaubersalzlösung unter merklicher Wärmeentwicklung plötzlich starr. Die Krystalle schmelzen jedesmal bei 30 Grad und erstarren bei 25 wieder. Wenn man die geschmolzene Masse über die Wandungen einer grossen Flasche ausbreitet, so schiessen die Krystalle von einem Punkte an und bilden ausgezeichnet schöne, weitragende Strahlen.

2) In einen bei 4 Grad und 730 Millimeter Quecksilberdruck völlig mit Chlor gefüllten Kolben, welcher einen Rauminhalt von 2,9 Liter hatte und also 8,66 Gramm Chlor enthielt, wurden 31 Gramm Jod gebracht. Das Chlor wurde lebhaft absorbirt und es bildete sich eine dunkle Flüssigkeit, welche mehrere Stunden lang in einer Kälte von 5 bis 6 Grad über Null unverändert blieb, am andern Morgen aber völlig erstarrt war. Die Krystalle schmolzen bei 30°, erstarrten regelmässig bei 25° und boten dieselben Erscheinungen, wie die vorher beschriebenen. Der Kolben wurde mit einem Kork verschlossen und an einem kalten Orte von constanter Temperatur aufbewahrt. Ich fand die Krystalle eines Tages grossentheils in Flüssigkeit verwandelt und am andern Tage wieder völlig erstarrt. Es mag wohl diese Erscheinung dem durch den unvollständigen Verschluss ermöglichten Eindringen von Feuchtigkeit zugeschrieben werden. —

3) Indem ich endlich ein Gemenge von Jod und chlorsaurem Kali der Destillation unterworfen, erhielt ich denselben Körper in Gestalt einer dunkeln Flüssigkeit, welche alsbald zu krystallisiren anfing. —

Ich glaube demnach aus meinen Versuchen den Schluss ziehen zu dürfen, dass frisch bereitetes Jodchlorür, je nach den Temperaturumständen oder dem mehr oder minder vollkommenen Verschluss der Gefässe und trotz einer unter seinem natürlichen Erstarrungspunkte liegenden Temperaturerniedrigung, die Eigenthümlichkeit besitzt, während kürzerer oder längerer Zeitdauer im flüssigen Agregatzustande verharren zu können; dass es also wie

Phosphor, übersättigte Glaubersalzlösung und andere Körper eine Art Moleculartrrägheit besitzt, die es verhindert bei 25 Grad unter Entwicklung seiner gebundenen Wärme zu erstarren. Jedenfalls ist bei diesem Körper der feste Aggregatzustand derjenige, welcher am meisten Stabilität darbietet und zwischen dem flüssigen und dem festen Jodchlorür besteht kein anderer Unterschied als gebundene Wärme.

Die Angabe, es sei das flüssige Jodchlorür in Wasser ohne Zersetzung löslich, ist falsch. Ein im Sommer flüssig gebliebenes Product wurde durch sanfte Destillation vom Jodüberschusse getrennt und gab in Berührung mit Wasser einen reichlichen Jodniederschlag. Das Wasser zersetzt sowohl Jodchlorid als auch Jodchlorür: es bilden sich Jodsäure und Chlorwasserstoff. Bei Anwendung von Jodchlorür schlägt sich sogleich Jod nieder und das Wasser enthält eine Verbindung, die ihm durch Aether entzogen und woraus durch Aetzkali Jod gefällt wird. Ich kann mich über die Natur dieses Körpers, welcher ein neues Jodchlorür (vielleicht ein Oxychlorür?) zu sein scheint, nicht aussprechen. Ich werde seine Zusammensetzung nächstens zu bestimmen und zugleich seine Entstehungsgleichung aufzustellen suchen.

Zur Analyse des festen Jodchlorürs wurde ein bestimmtes Gewicht desselben von Trapp in ein Gemenge von Jodkalium und Chlorkalium übergeführt und darin Chlor und Jod auf die gewöhnliche Weise bestimmt. —

Zur Zeit, als ich es noch mit einem neuen Körper zu thun zu haben glaubte, habe ich seine Zusammensetzung auf folgende Weise ermittelt. Eine abgewogene Menge wurde in verschlossener Flasche mit Wasser behandelt und ohne den Jodniederschlag zu berücksichtigen mit Zinkspänen in Berührung gebracht. Nach einigen Stunden war die Flüssigkeit vollkommen klar und farblos geworden. Von diesem Gemenge von Jodzink und Chlorzink wurden genau zwei gleiche Volumina abgemessen und durch einen Ueberschuss von salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Die eine Portion wurde abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet und gewogen; die andere durch überflüssiges Jodkalium vollständig in Jodsilber verwandelt und gewogen. Aus den so erhaltenen Gewichten be-

rechnet sich das Verhältniss von Chlor zu Jod. Ich führe nur eine meiner Analysen an:

1) Gesammtgewicht von Chlor- und Jodsilber 9,465 Gramm.
2) Gewicht des erhaltenen Jodsilbers 11,723 Gramm.

Daraus ergiebt sich:

	Grm.	Gefunden.	Berechnet.
Jod	3,202	3,65	3,57
Chlor	0,876	1	1

Um zu ermittteln, ob sich Cl und J in anderen Verhältnissen als denjenigen, welche ICl und ICl_3 entsprechen, mit einander verbinden, wurden die den Körpern ICl_2, I_2Cl_3, I_2Cl entsprechende Jodmengen, in gepulvertem Zustande, in bei bekannter Temperatur und Druck genau abgemessene Volumina Chlorgas eingebracht. Ich fand stets, dass, sobald die angewandte Jodmenge die dem ICl entsprechende überstieg, ein Jodüberschuss zurückblieb. War hingegen das Chlor im Uebermaass, so entstand jedesmal ein wechselndes Gemenge vom festem Jodchlorür ICl mit Jodchlorid ICl_3. —

In Folge eines geringen Jodüberschusses kann das ICl bedeutend länger im flüssigen Zustande verharren.

Aus der Chemical Society London, Sitzung vom 21. Nov 1861.

L. W. Thudichum. Ueber Leucinsäure.

Darstellung. Eine wässrige Lösung von Leucin wird mit salpetriger Säure behandelt. Die erhaltene Flüssigkeit wird verdampft und der Rückstand mit Aether geschüttelt, um die Leucinsäure von dem salpetersauren Leucin zu trennen. Beim Verdunsten des Aethers bleibt die Leucinsäure mit einer öligen Substanz verunreinigt zurück. Sie wird durch Lösen in Wasser davon befreit und beim Abdampfen der Lösung über Schwefelsäure in sternförmig gruppirten perlmutterglänzenden Krystallen erhalten. Die Säure wird zur vollständigen Reinigung in Bleisalz verwandelt und mittelst Schwefelwasserstoff wieder abgeschieden.

Eigenschaften. Sie zeigt die Consistenz einer harten Seife, ist sehr löslich im Wasser, Alkohol und Aether, röthet stark Lack-

mus und zersetzt kohlensaure Salze. Sie schmilzt unter 100° und wird beim Abkühlen wieder fest. Bei 100° ist sie in geringer Menge flüchtig. Wird sie längere Zeit bei dieser Temperatur erwärmt, so wird sie beim Abkühlen nicht wieder fest. Ihre Zusammensetzung drückt der Verf. durch die Formel C_{12}, H_{12}, O_6 aus.

Es wurden von ihm die Salze des Ammoniaks, des Natriums, Calciums, Magnesiums, Zinks, Kobalts, Kupfers, Oxydul- und Oxyd-Quecksilbers, Silbers und Bleis untersucht und der allgemeinen Formel $C_{12}H_5MeO_6$ entsprechend zusammengesetzt gefunden. Das Zinksalz ist wenig löslich, es krystallisirt mit Wasser, welches unter 120° meist vollständig ausgetrieben wird. Durch Schwefelwasserstoff wird es nur theilweise zersetzt.

Der Verf. hat auch durch Einwirkung von Salpetersäure Nitroleucinsäure dargestellt, welche in reinem Zustand in Aether unlöslich ist, sich aber bei Gegenwart von Leucinsäure mit dieser auflöst.

H. Bence Jones theilt mit, dass Sedimente von Kalkphosphat im Menschenharn nicht, wie man bisher angenommen, Folge bestimmter Krankheiten seien. Er hat sich überzeugt, dass man solche Sedimente nach Belieben hervorbringen könne, wenn man Kalkwasser oder essigsauren Kalk einnimmt. Das krystallinische Kalkphosphat enthält 2 Aeq. Kalk und 1 Aeq. Wasser auf PO_5, das amorphe ist das neutrale Salz $(CaO)_3$ PO_5.

E. F. Mills, Ueber Spartein.

Darstellung. Ein mit verdünnter Säure bereiteter Auszug von *Spartium scoparium L. (Cytisus scoparius Linck)* wird eingedampft und mit Natronlauge destillirt. Das Destillat wird mit Chlorwasserstoff gesättigt, eingedampft und der Rückstand mit trockenem Kalihydrat destillirt. Die erhaltene Base wird durch Destillation über Natrium in einem Wasserstoffgasstrom vollständig trocken erhalten.

Die Analyse ergab eine Zusammensetzung, welche mit der von Stenhouse [1]) gegebenen Formel übereinstimmt. Der Verf. verdop-

---

1) Ann. Chem. Pharm. LXXVIII. 15. d. Red.

pelt dieselbe: $C_{15}H_{26}N_2$. Gerhardt[1]) schlug die Formel $C_{16}H_{13}N$ vor.

Das chlorwasserstoff-, jodwasserstoff- und bromwasserstoffsaure Spartein sind sehr löslich in Wasser und trocknen beim Abdampfen zu harzähnlichen Massen ein. Das oxalsaure Salz ist ebenfalls sehr löslich, aber krystallisirbar. Das Chlorplatindoppelsalz krystallisirt aus heisser Salzsäure und zeigt die Zusammensetzung $C_{15}H_{26}N_2(HCl)_2(PtCl_2)_2 + (H_2O)_2$. Das Goldchloriddoppelsalz ist zusammengesetzt $C_{15}H_{26}N_2 \cdot HCl\ AuCl_3$.

Das chlorwasserstoff- und jodwasserstoffsaure Spartein bilden mit $ZnCl_2$ und ZnJ_2 Doppelsalze, welche in grossen Krystallen erhalten werden können.

Das Spartein mit Jodaethyl auf 100° erhitzt, bildet eine in langen Nadeln krystallisirende Verbindung: $C_{15}H_{27}C_2H_5N_2J_2$, welche in kaltem Alkokol wenig, in heissem Alkohol und in Wasser sehr löslich ist. Sie wird durch Kalihydrat nicht zersetzt, mit Silberoxyd und Wasser liefert sie Jodsilber und bildet Aethylsparteinhydrat, dessen Zusammensetzung durch Analyse des Chlorplatindoppelsalzes bestätigt wurde. Auch hier giebt das chlorwasserstoffsaure Salz ein Doppelsalz mit Chlorzink.

Aethylsparteinhydrat von Neuem mit Jodaethyl bei 100° behandelt, bildet jodwasserstoffsaures Diaethylspartein: $C_{15}H_{26}(C_2H_5)_2N_2J_2$. (Gleichzeitig wird etwas Jod dabei frei, welches durch Schwefelwasserstoff entfernt wurde.) Dieses Salz ist wenig löslich in Wasser.

Das Chlorplatindoppelsalz wurde analysirt und lieferte 28,64 Proc. Platin statt der berechneten Menge 28,1. (Wahrscheinlich war noch etwas Monaethylspartein beigemengt.) Im Allgemeinen fand Mills die Angaben von Stenhouse über das Spartein in allen Punkten bestätigt.

A. W. Hofmann, Ueber Diammoniake der aromatischen Reihe.

Er fand in den Rückständen von der Bereitung des Anilins aus Nitrobenzol mittelst Eisen- und Essigsäure aus der Fabrik von Collin in Paris das wahre

1) Dessen Traité chim. org. IV. 236. d. Red.

$$\text{Phenylendiamin} \left.\begin{matrix}(\text{€}_6\,H_4)''\\ H_2\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2 \text{ und das}$$

$$\text{Toluylendiamin} \left.\begin{matrix}(\text{€}_7\,H_6)''\\ H_2\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2 \text{ und noch}$$

andere Glieder derselben Reihe.

Das erstere stellt eine Flüssigkeit dar, welche aber mit grösster Leichtigkeit krystallisirende Salze bildet. Derselbe Körper wurde durch Reduction von Dinitrobenzol mittelst Eisen und Essigsäure erhalten.

Das Toluylendiamin bildet lange Nadeln wie Kalisalpeter, es siedet bei 280°. Dasselbe Product wurde auch direct erhalten aus dem Dinitrotoluol. Der Verf. bemerkt, dass diese Körper vollkommen analog seien dem Anilin und Toluidin. Sie bilden mit Cyan, Chlorcyan, Acetylchlorür etc. krystallisirbare Körper, welche den von Anilin herstammenden ähnlich sind.

Phenylendiamin scheint mit salpetriger Säure Oxyphensäure $\text{€}_6\,H_6\,\Theta_2$ zu liefern. Dinitranilin wird durch Eisen- und Essigsäure in eine krystallinische Base verwandelt, welche wahrscheinlich die Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}(\text{€}_6\,H_3)'''\\ H_3\\ H_3\end{matrix}\right\}N_3$ habe, und aus welcher sich vielleicht mittelst salpetriger Säure Pyrogallussäure erzeugen lasse.

G. C. Foster. Ueber Piperinsäure und Hydropiperinsäure.

(Vorgetragen Chem. Society London am 5. December 1861, mitgetheilt am 10. December.)

v. Babo und Keller[1]) haben zuerst die Piperinsäure untersucht. Sie leiteten aus ihren Analysen die folgenden drei Formeln ab: $C_{50}\,H_{24}\,O_{16}$, $C_{50}\,H_{22}\,O_{16}$ und $C_{26}\,H_{12}\,O_8$, von welchen sie die erste oder zweite für die wahrscheinlichste hielten. Später hat Strecker[2]) die Piperinsäure ebenfalls analysirt und dafür die Formel $C_{24}\,H_{10}\,O_8$ vorgeschlagen. Wenn man annimmt, dass diese

1) J pr. Chem. LXXII, 53. — 2) Ann. Ch. u. Pharm. CV, 317.

Formel die wirkliche Zusammensetzung der Piperinsäure ausdrückt, so kann man vermuthen, dass sich diese Säure der Glycerinsäure $C_3 H_6 O_4$ analog verhält, dass sie mit andern Worten eine dreiatomige aber einbasische Säure ist. Von dieser Betrachtung ausgehend, wurden die folgenden Versuche unternommen.

Zunächst war es nöthig sich zu überzeugen, ob man es mit der von Strecker untersuchten Piperinsäure zu thun hatte. Daher wurde die zu verarbeitende Säure selbst, wie auch das Kalium- und Baryumsalz derselben analysirt. Die dabei erhaltenen Zahlen stimmen mit den für die Strecker'sche Formel berechneten hinreichend überein, um jeden Zweifel zu beseitigen, wie die folgenden Resultate zeigen werden:

	Kohlenstoff.		Wasserstoff.
Die Säure gab für 100	65,92	—	4,93 als Mittel aus 2 Analysen,
die Berechnung verlangt	66,05	—	4,59 für die Formel $C_{12} H_{10} O_4$,
das Kaliumsalz gab	55,79	-	3,52 und 15,14 Kalium,
die Berechnung verlangt	56,25	—	3,52 und 15,23.

Das Baryumsalz lieferte 23,92 Baryum statt 23,99 nach der Berechnung.

Das Baryumsalz ist in heissem Wasser wenig löslich, wenn man Kohlensäure durch eine heisse Lösung leitet, so wird das Salz vollständig zersetzt.

Die Piperinsäure wird durch Jodwasserstoff unter 100° zersetzt, indem sich unter Kohlensäureentwicklung eine schwarze kohlige Masse bildet ohne dass Jod in Freiheit gesetzt wird.

Eine Lösung von piperinsaurem Kali mit Natriumamalgam behandelt, liefert eine neue Säure, *Hydropiperinsäure*, welche sich auf Zusatz von Salzsäure zu der alkalischen Flüssigkeit in öligen Tropfen abscheidet, die alsbald erstarren. Sie ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem Wasser löst sich mehr davon und die heisse Lösung zeigt eine stark saure Reaction. Alkohol löst sie in allen Verhältnissen und in Aether ist sie ebenfalls sehr löslich.

Aus der heissen, wässrigen Lösung scheidet sie sich zum Theil in öligen Tropfen, zum Theil in sehr langen, dünnen und schmalen Krystallblättchen ab. Bei freiwilliger Verdunstung der ätherischen Lösung erhält man sie in grossen, wie es scheint mono-

klino-rhombischen Krystallen. Sie schmilzt bei 63° bis 64° und erstarrt bei 56° und ist nicht ohne Zersetzung flüchtig.

Als Mittel von 3 Analysen wurden folgende Zahlen erhalten:

	Kohlenstoff.		Wasserstoff.	
Gefunden wurden	65,38	—	5,64	
die Berechnung verlangt	65,46	—	5,45	für die Formel $C_{12} H_{12} O_4$.

Durch concentrirte Schwefelsäure sowohl wie durch concentrirte Salpetersäure wird die Hydropiperinsäure blutroth gefärbt. Gegen Jodwasserstoff verhält sie sich wie die Piperinsäure.

Von Salzen der Hydropiperinsäure wurden die folgenden untersucht:

Ammoniumsalz. $C_{12} H_{11} (NH_4) O_4$. Es wird leicht dargestellt durch Neutralisiren der Säure mit Ammoniak. Es ist in heissem Wasser sehr leicht, in kaltem Wasser nur mässig löslich und krystallisirt leicht in schuppigen Blättchen.

Als Mittel aus zwei Analysen wurden folgende Zahlen erhalten:

Gefunden wurden	92,93 Proc.	$C_{12}H_{12}O_4$	und 6,86	NH_3
die Rechnung verlangt	92,83 „	„	7,17	„

Eine gesättigte Lösung dieses Salzes nimmt noch Hydropiperinsäure auf, dieselbe scheidet sich aber beim Verdünnen mit Wasser wieder aus.

Saures Kaliumsalz. $\left.\begin{matrix} C_{12} H_{11} K O_4 \\ C_{12} H_{12} O_4 \end{matrix}\right\}$. Zur Darstellung wurde eine Lösung der Säure in starkem Alkohol mit trockenem kohlensauren Kali gekocht; beim Abkühlen schied sich das Salz in strahlenförmigen, halbkugeligen Krystallgruppen aus.

	Kohlenstoff.		Wasserstoff.		Kalium.	
die Analyse ergab	59,38	—	5,12	—	8,59	
die Berechnung verlangt	60,25	—	4,81	—	8,16	für die oben angegebene Formel.

Wenn man dieses Salz in Wasser löst, so wird es in freie Säure und neutrales Salz zersetzt. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol erfährt es diese Zersetzung theilweise.

Calciumsalz. $C_{12} H_{11} Ca O_4$. Es ist in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser mehr löslich, aber es erfährt dabei eine theilweise Zersetzung; es krystallisirt aus einer Mischung von 1 bis

2 Th. Wasser und 1 Th. Alkohol in feinen Nadeln, welche Krystallwasser enthalten, das bei 100° entweicht. Die Calciumbestimmung gab als Mittel aus 2 Versuchen 8,33 Proc. statt der aus der Formel berechneten Menge von 8,37 Proc.

Barytumsalz. $C_{12} H_{11} Ba \Theta_4$, dem Calciumsalz sehr ähnlich, lieferte 23,25 Barytum, statt 23,83.

Silbersalz. $C_{12} H_{11} Ag \Theta_4$ stellt einen krystallinischen Niederschlag dar, welcher in heissem Wasser unter theilweiser Zersetzung etwas löslich ist. Beim Trocknen schwärzt sich das Salz sehr leicht. Es wurden 33,8 Proc. Silber gefunden statt 33,03.

Die Lösung von hydropiperinsaurem Ammoniak wird durch die meisten schweren Metallsalze gefällt.

Aethylverbindung. Hydropiperinsäure in absolutem Alkohol gelöst, mit Chlorwasserstoff gesättigt und auf 130° erhitzt, lieferte ein neutrales in verdünnter Alkalilösung unlösliches Oel. Dieses wurde mit gasförmigem Ammoniak beinahe fest; wahrscheinlich wurde Hydropiperinamid gebildet.

Wenn man Hydropiperinsäure mit einem Ueberschuss von Eisessig 30 Stunden lang in einem zugeschmolzenen Rohr bei 160° erhitzt, so bildet sich keine Acetohydropiperinsäure, wenigstens erwies sich die bei dem angestellten Versuch erhaltene Säure als unveränderte Hydropiperinsäure.

Erhitzt man sie mit Acetylchlorür auf 150° so erhält man einen neutralen ölförmigen Körper, welcher in verdünnten Alkalilaugen unlöslich ist. Bei anhaltendem Kochen mit starker Kalilauge bildet sich eine Lösung, aus welcher Salzsäure unreine Hydropiperinsäure niederschlägt. Der neutrale ölförmige Körper ist vielleicht das Anhydrid der Acetohydropiperinsäure, ob sich gleichzeitig auch die Säure selbst bildet, wurde bis jetzt wegen Mangel an Material nicht ermittelt.

Peter Griess, Vorläufige Notiz über Diazobenzoësäure.

Ann. Chem. Pharm. CXX, 125.

Wie der Verf. früher gezeigt hat, bildet sich durch Einwirkung von salpetriger Säure auf eine alkoholische Lösung von Amidobenzoësäure eine Verbindung, welche er Diazobenzoe-amidobenzoësäure genannt hat, und durch folgende Formel ausdrückt:

$\left.\begin{matrix} C_{14}\ H_4\ N_2\ O_4 \\ C_{14}\ H_5\ (NH_2)\ O_4 \end{matrix}\right\}$ Dieselbe Verbindung kann auch, obwohl weniger zweckmässig in wässriger Lösung erzeugt werden. Sie bildet sich aber nicht, wenn man der salpetrigen Säure eine Lösung von Amidobenzoësaure in kalter alkoholischer oder wässriger Salpetersäure darbietet. Dagegen scheidet sich aus einer solchen Lösung, wenn sie concentrirt ist, alsbald eine Verbindung in weissen Krystallen aus, deren Zusammensetzung durch die Formel $C_{14}\ H_5\ N_3\ O_{10}$ ausgedrückt werden kann.

Dieselbe ist Salpetersäure-Diazobenzoësäure $C_{14}\ H_4\ N_2\ O_4$, NO_6H, sie krystallisirt in Prismen, welche sich in kaltem Wasser schwer lösen und beim Erhitzen heftig explodiren. Von kochendem Wasser werden sie rasch unter Entwicklung von Stickstoff und Abscheidung von Salpetersäure zersetzt. Höchst wahrscheinlich nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{C_{14}\ H_4\ N_2\ O_4\ NO_6\ H}_{\text{Salpetersäure-Diazobenzoësäure.}} + 2\ HO = \underbrace{C_{14}\ H_6\ O_6}_{\text{Oxybenzoësäure.}} + N_2 + NO_6H$$

Beim Versetzen mit einem Alkali fällt freie Diazobenzoësäure als gelbe, sich bald zersetzende Masse nieder.

Salzsäure-Diazobenzoësäure-Platinchlorid $C_{14}\ H_4\ N_2\ O_4\ H\ Cl$, $Pt\ Cl_2$ bildet sich in gelben Prismen krystallisirt beim Versetzen einer wässerigen Lösung der Salpetersäure-Diazobenzoësäure mit Platinchlorid. Schwefelwasserstoff erzeugt daraus eine schwefelhaltige Säure, wahrscheinlich nach folgender Gleichung:

$$C_{14}\ H_4\ N_2\ O_4\ HCl,\ Pt\ Cl_2 + 4\ H\ S = \underbrace{C_{14}\ H_6\ O_4\ S_2}_{\text{Sulfooxybenzoësäure.}} + 3H\ Cl + Pt\ S_2 + N_2$$

Salpetersäure-Diazobenzoëaether wird aus Salpetersäure-Amidobenzoëaether erhalten.

Salzsäure-Diazobenzoëaether-Goldchlorid.

$$C_{14}\ H_3\ (C_4\ H_5)\ N_2\ O_4\ H\ Cl,\ Au\ Cl_3$$

erhält man beim Zusammenbringen der vorigen Verbindung mit Goldchlorid. Es krystallisirt aus Alkohol in goldgelben Prismen.

Salpetersäure-Diazobenzamid $\left.\begin{matrix} C_{14}\ H_3\ N_2\ O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\}$ N NO_6H.
stellt man durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidobenzamid $\left.\begin{matrix} C_{14}\ H_3\ (NH_2)\ O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\}$ N in Alkoholaether dar. Es krystallisirt

in weissen explodirenden Nadeln. Das ihm entsprechende Platin salz hat die Formel $\left.\begin{matrix} C_{14}\ H_3\ N_2\ O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\}$ N, HCl, $PtCl_2$.

Der Verf. hat sich durch qualitative Versuche überzeugt, dass ähnliche Verbindungen in der Anis- und Toluylsäuregruppe existiren. Der Verf. schliesst seine Notiz mit der Bemerkung, dass durch die von ihm aufgefundene Methode der Stickstoffsubstitution hervorzubringende Anzahl von Körpern mit Sicherheit doppelt so gross angenommen werden könne, als die Anzahl der existirenden Amidoverbindungen, indem fast einer jeden solchen zwei stickstoffsubstuitirte Körper entsprechen. Die Zusammensetzung derselben lasse sich mit Leichtigkeit erschliessen, wenn man allgemein jede Amidoverbindung mit $R + NH_3$ bezeichne. Es kommen dann den Stickstoffderivaten die Formeln $\left\{\begin{matrix} R + N_2 \\ R + NH_3 \end{matrix}\right\}$ und $R + N_2$ zu, wie er durch folgende Beispiele zeigt;

$$\underbrace{(C_{14}\ H_4\ O_4.\ NH_3)}_{\text{Amidobenzoësäure.}} \qquad \underbrace{\left\{\begin{matrix} C_{14}\ H_4\ O_4\ N_2 \\ C_{14}\ H_4\ O_4\ NH_3 \end{matrix}\right\}}_{\text{Diazobenzoë-Amidobenzoësäure.}} \qquad \underbrace{C_{14}\ H_4\ O_4\ N_2}_{\text{Diazobenzoësäure.}}$$

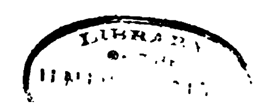
$$\underbrace{(C_{12}\ H_4\ NH_3)}_{\text{Anilin.}} \qquad \underbrace{\left\{\begin{matrix} C_{12}\ H_4\ N_2 \\ C_{12}\ H_4\ NH_3 \end{matrix}\right\}}_{\text{Azopheny ldiamin.}} \qquad \underbrace{C_{12}\ H_4\ N_2}_{\text{Azophenylamin.}}$$

Ueber eine neue Methode der Darstellung und Nachweisung der Alkaloide.

Von *L. v. Uslar* und *J. Erdmann.*

(Ann. Chem. Pharm. CXX. 121.)

Das von den Verf. zur Auffindung der Alkaloide in organischen Gemengen angewandte Verfahren gründet sich darauf, dass 1) die freien Pflanzenbasen in reinem, besonders in heissem Amylalkohol von 132° Siedepunkt sehr leicht löslich sind, so dass einer solchen Lösung selbst durch grosse Quantitäten Wasser, besonders wenn darin ein Alkali gelöst ist, nichts entzogen wird, dass 2) die salzsauren Alkaloide schwer löslich sind in Amylalkohol und



diesem durch einfaches Schütteln mit salzsäurehaltigem Wasser wieder vollständig entzogen werden können.

Die Verf. empfehlen folgende Ausführungsweise: Die zu untersuchenden Massen werden wenn nöthig mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und, mit Salzsäure schwach angesäuert, 1 bis 2 Stunden digerirt. Hierauf wird durch ein mit Wasser angefeuchtetes leinenes Colatorium abgeseiht, der Rückstand durch heisses mit Salzsäure angesäuertes Wasser nochmals ausgezogen, die vereinigten Auszüge mit einem geringen Ueberschuss von Ammoniak versetzt, auf freiem Feuer concentrirt und schliesslich auf dem Wasserbad zur Trockene verdunstet. (Auch wenn flüchtige Alkaloide zugegen sind?) Der Rückstand wird drei- bis viermal mit heissem Amylalkohol ausgezogen und der Auszug durch ein mit Amylalkohol benetztes Filter filtrirt.

Um das meist gelb gefärbte Filtrat von den aufgelösten Farbstoffen und Fetten zu befreien, wird es in einem cylindrischen Gefäss mit salzsäurehaltigem, siedend heissen Wasser gehörig geschüttelt. Der Amylalkohol giebt das Alkaloid an das saure Wasser ab und hält Fett und Farbstoff zurück. Man hebt ihn mittelst einer Kautschukpipette ab. Durch mehrmaliges Wiederholen dieses Verfahrens lässt sich am Ende aller Farbstoff und alles Fett entziehen und eine farblose Flüssigkeit erzielen, in welcher das Alkaloid an Salzsäure gebunden enthalten ist.

Es ist rathsam, diese durch Eindampfen etwas zu concentriren. Man versetzt sie dann mit Ammoniak in geringem Ueberschuss und schüttelt mit heissem Amylalkohol. Nach vollständiger Sonderung der beiden Flüssigkeiten hebt man die amylalkoholische Lösung ab und wiederholt das Ausziehen noch einmal. Von den vereinigten Lösungen verjagt man den Amylalkohol auf dem Wasserbad vollständig. Man hat dann im Rückstand das Alkaloid oft schon so rein, dass Reactionen damit angestellt werden können. Sollte es noch gefärbt sein, so bringt man es nochmals mit Salzsäure und Amylalkohol zusammen und scheidet es wieder auf die angegebene Weise ab.

Die Verf. haben in 2 bis 3 Pf. Speisebrei, den sie mit 0,064 Grm. salzsaurem Morphium versetzt und 3 Tage an einem warmen

Orte stehen gelassen hatten, das letztere durch Eisenchlorid mit aller Entschiedenheit nachgewiesen. Selbst 7 und 5 Milligramme liessen sich noch deutlich nachweisen.

Ein Tropfen Nicotin in $1^1/_2$ Pf. Speisebrei und Fleisch und 2 Tropfen Coniin in ebensoviel Speisebrei, wurden wieder abgeschieden und durch einige Reactionen (welche?), besonders aber durch den höchst characteristischen Geruch erkannt.

9 Milligramme einer grossen Menge Speisebrei beigemischt, wurden mit voller Sicherheit durch saures chromsaures Kali und Schwefelsäure, und 8 Milligramme Narcotin durch die bekannte Reaction mit Schwefelsäure und Salpetersäure nachgewiesen.

Schliesslich haben die Verf. noch ein Gemenge von 0,012 grm. Morphium und 0,013 grm. Narcotin unter Fleisch und Gemüse gemischt. Nachdem die Masse 4 Tage an einem warmen Orte gestanden, wurden die Alkaloide abgeschieden, mit Hülfe von Aether getrennt und jedes für sich durch die bekannten Reactionen erkannt.

Die Verf. beabsichtigen noch auszumitteln, ob die Abscheidung der Alkaloide auch in den Fällen noch gelingt, in welchen sie im Organismus ihre tödtende Wirkung geäussert haben. Ferner sind sie damit beschäftigt, ihre Methode für die Darstellung der Alkaloide im Grossen anwendbar zu machen und stellen weitere Mittheilungen in Aussicht.

J. Erdmann. **Zum Nachweis organischer Alkaloide.**
Ann. Chem. Pharm. CXX. 188.

Der Verf. hat verschiedene Reihen von Reactionen angegeben, durch deren successive Anwendung die sichere Nachweisung der reinen Alkaloide: Morphium, Narcotin, Strychnin, Brucin und Veratrin gelingen soll.

Erste Reihe. Reagens: conc. Schwefelsäure, die eine sehr geringe Menge Salpetersäure enthält. (Man mischt 6 Tropfen Salpetersäure von 1,25 spec. Gew. mit 100 CC. Wasser und setzt von dieser Mischung 10 Tropfen zu 20 Grammen conc. Schwefelsäure.) Zu einem oder mehreren Milligrammen des betreffenden Alkaloids füge man 8 bis 20 Tropfen von dieser Probeflüssigkeit zu und warte

$^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde. Zusatz von 2 bis 3 Tropfen Wasser befördert durch die eintretende Erwärmung die Reaction.

1. Morphium wird violettroth.
2. Narcotin zwiebelroth,
3. Strychnin bleibt unverändert,
4. Brucin wird vorübergehend roth, dann gelb,
5. Veratrin wird erst gelb, dann gleich ziegelroth, nach Zusatz von 2 bis 3 Tropfen Wasser bleibend prächtig kirschroth.

Zweite Reihe. Reagens: die in erster Reihe angegebene Säure und linsengrosse pulverfreie Stückchen von Braunstein. Nach der Mischung wartet man eine Stunde.

1. Morphium liefert eine mahagonibraune Lösung,
2. Narcotin eine gelbrothe bis blutrothe,
3. Strychnin eine erst violettpurpur- dann dunkelzwiebelrothe,
4. Brucin eine vorübergehend rothe, dann gleich eine gummiguttgelbe.
5. Veratrin eine dunkelschmutzigkirschrothe Lösung.

Dritte Reihe. Die in der zweiten Reihe nach 1 Stunde erhaltenen Lösungen werden mit dem 4- bis 5fachen Volumen Wasser unter Vermeidung der Erhitzung allmälig gemischt und dann mit Ammoniak beinahe neutralisirt (nicht übersättigt).

1. Die Morphium-Lösung wird schmutziggelb,
2. Die Narcotin-Lösung bleibt unverändert,
3. Die Strychninlösung wird prächtig violettpurpur,
4. die Brucinlösung bleibt stark goldgelb,
5. die Veratrinlösung wird braun bis gelblich.

Nach dem schwachen Uebersättigen mit Ammoniak geht die Farbe

1. der Morphiumlösung in eine braunrothe über, später erscheint ein Niederschlag,
2. In der Narcotinlösung entsteht sogleich ein reichlicher dunkelbrauner Niederschlag.
3. Die Strychninlösung wird gelbgrün bis gelb.
4. Die Brucinlösung bleibt gelblich.
5. In der Veratrinlösung entsteht gleich ein grünlich hellbrauner Niederschlag.

Werden die ammoniakalischen Lösungen jetzt durch verdünnte Schwefelsäure schwach gesäuert, so treten die ursprünglichen, in

saurer Lösung erhaltenen Farben wieder hervor. Am reinsten die purpurviolette der Strychninlösung.

Der Verf. giebt nun weiter einen Gang zur Aufsuchung der Alkaloide wie folgt:

A. Man übergiesst die zu untersuchende Substanz mit 4 bis 6 Tropfen reiner conc. Schwefelsäure,

a. keine Veränderung: abwesend: Brucin, Narcotin, Veratrin,
b. Rosafärbung, die später gelb wird: Brucin,
c. sogleich eine bleibend gelbe Färbung: Narcotin,
d. gelbe Farbe, die sehr bald in roth übergeht: Veratrin.

B. Gleichgültig, ob Färbung eingetreten ist oder nicht, fügt man zu der unter A. erhaltenen Flüssigkeit 8 bis 20 Tropfen der unter Erster Reihe angegebenen salpetersäurehaltigen Schwefelsäure und dann 2 bis 3 Tropfen Wasser hinzu. Nach $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde zeigt die Flüssigkeit:

a. violettrothe Färbung: Morphium,
b. zwiebelrothe: Narcotin,
c. keine Färbungveränderung: Strychnin,
d. eine gelbe Färbung: Brucin,
e. eine intensiv kirschrothe: Veratrin.

C. Gleichgültig, ob unter B. Färbung eintrat oder nicht, fügt man zu der Flüssigkeit 4 bis 6 linsengrosse Stückchen pulverfreien Braunstein: Nach einer Stunde zeigt die Flüssigkeit:

a. eine mahagonibraune Färbung: Morphium,
b. eine gelbrothe bis blutrothe: Narcotin,
c. eine dunkel zwiebelrothe: Strychnin,
d. eine gummiguttgelbe: Brucin,
e. eine schmutzigdunkelkirschrothe: Veratrin.

D. Die unter C. erhaltene Flüssigkeit verdünnt man in einem Probirrohr unter Abkühlen mit dem 4fachen Vol. Wasser und setzt Ammoniak bis fast zur Neutralität zu. Es erscheint

a. eine schmutziggelbe Färbung, die beim Uebersättigen mit Ammoniak braunroth wird, ohne gleich einen bemerkenswerthen Niederschlag abzusetzen: Morphium,
b. eine röthliche Färbung und beim Uebersättigen mit Ammoniak ein reichlicher dunkelbrauner Niederschlag: Narcotin.
c. eine prächtig violettpurpurne Lösung, die durch überschüssiges Ammoniak gelbgrün bis gelb wird: Strychnin,

d. eine **goldgelbe** Lösung, die sich durch überschüssiges Ammoniak nicht wesentlich verändert: **Brucin**,

e. eine schwach **bräunliche** Lösung, die bei Zusatz von Ammoniak erst gelblich wird und bei Ueberschuss einen **grünlich hellbraunen** Niederschlag absetzt: **Veratrin**.

Versetzt man die mit der Probesäure der ersten Reactionsreihe erzeugten gefärbten Lösungen mit reiner conc. Schwefelsäure, so bleiben die Farben unverändert oder treten noch besser hervor und scheinen sich sehr lange aufbewahren zu lassen. Der Verf. hat eine so bereitete Morphium- und Narcotinfärbung 8 Tage lang ohne Veränderung erhalten können. Die purpurviolette Färbung des Strychnins, welche in der dritten Reihe gegen den Neutralitätspunkt auftritt, lässt sich durch Zusatz von einem gleichen Vol. Alkohol fast einen Tag lang erhalten. In verdünnter Lösung lässt sich sowohl die purpurviolette saure als auch die gelbgrüne ammoniakalische Strychninlösung einige Tage aufbewahren.

Der Verf. giebt noch an, dass 1 Tropfen einer Mischung von 6 Tropfen Salpetersäure von 1,25 spec. Gew. und 100 CC. Wasser mit 10 Grm. reiner conc. Schwefelsäure ein Reagens liefert, welches durch eine Spur von **Morphium** eine deutlich **violette** Färbung erfährt, besonders wenn man 2 bis 3 Tropfen Wasser hinzufügt. Er glaubt hiernach mit vollem Rechte das Morphium als eines der feinsten Reagentien auf Salpetersäure empfehlen zu können.

Ueber das Studium der Chemie von O. L. **Erdmann**. Leipzig, Joh. Ambr. Barth 1861.

IX. Die Theorie.

„Jede Wissenschaft erfordert eine Theorie"
Berzelius.

„Die Gewohnheit einer Meinung erzeugt oft die völlige Ueberzeugung von ihrer Richtigkeit."
Berzelius.

Wir sind mit vielen Sätzen, welche der Verfasser in dieses Capitel aufgenommen hat, vollkommen einverstanden, glauben aber dass es für den vorgesetzten Zweck nothwendig oder zum Mindesten doch sehr zweckmässig gewesen wäre, dem studirenden Chemiker ein vollständiges Bild der chemischen Theorien vorzulegen und dieselben vorurtheilsfrei zu kritisiren.

Nach der Art und Weise, wie sich der Verf. über die chemischen Theorien ausspricht, kann der Leser leicht zu dem Gedanken veranlasst werden, der Verf. hege die Ansicht, dass zur Bildung einer Wissenschaft die Feststellung von Thatsachen ausreiche, dass sogar theoretische Betrachtungen die Fortschritte der Wissenschaft eher zu hemmen als zu unterstützen geeignet seien.

Darüber ist wohl Niemand im Zweifel, dass zur Begründung einer Wissenschaft die Erkenntniss und Feststellung von *Thatsachen* erstes Erforderniss ist. Damit ist aber der Wissenschaft erst das Fundament gebaut. Ist ein gewisser Kreis von Thatsachen gewonnen, so sucht der menschliche Geist zunächst die *Gesetze* zu ermitteln, von welchen die Thatsachen regiert werden. Hat er diese aufgestellt, so fragt er weiter nach den Ursachen, durch welche die erkannte Gesetzmässigkeit bedingt ist, er bildet sich eine *Theorie*, und mit dieser erhalten die bis dahin gewonnenen Kenntnisse eigentlich erst das *wissenschaftliche* Gepräge. Von nun an ist das Streben, die aufgestellte Theorie zu immer grösserer Vollkommenheit zu entwickeln und der Wahrheit immer näher zu führen, die einzige oder fast einzige Triebfeder zu wissenschaftlichen Forschungen.

Der Verf. hält es an der Zeit, an die Unvollkommenheit aller unserer Theorien zu erinnern. Es will uns bedünken, als wenn die blosse Erinnerung dem studirenden Chemiker wenig förderlich sein könne, zumal da es allgemein genug bekannt ist, dass sich keine Wissenschaft einer vollkommenen Theorie zu erfreuen hat, indem noch alle Wissenschaften in der Entwicklung begriffen sind und noch keine als abgeschlossen betrachtet wird.

Ohne Zweifel wäre es ungleich bildender und zum Studium der Chemie anregender gewesen, wenn der Verf. die Unvollkommenheiten unserer Theorien an diesen selbst aufgesucht und mit Gründen belegt hätte. Es würde sich dann von selbst ergeben haben, dass die sogenannte neuere Theorie nicht das Prädicat einer „übermüthigen Speculation“, die „Hypothesen auf Hypothesen“ baut, verdient. Der Verf. hätte vielmehr selbst zeigen müssen, dass die so sehr geschmähte neuere Theorie nur als eine auf natürlicher Entwicklung beruhende nothwendige Erweiterung und Ausbildung

der älteren Theorien angesehen werden kann. Der Studirende würde sich dann an der Hand des Verf. überzeugt haben, dass durch die Entwicklung unserer Theorie in der That den Fortschritten der Wissenschaft „ein kürzerer und besserer Weg gebahnt ist", als der „beschwerliche" — unsichere, von Glück und Zufall abhängige — der „empirischen Forschung."

Unsere heutige chemische Theorie ist in Wirklichkeit nichts weiter als ein Versuch zum Ausbau der von Dalton aufgestellten atomistischen Theorie, die bis auf unsere Zeit, vielleicht mit einigen wenigen Ausnahmen, von allen Chemikern angenommen worden ist. Um uns vollkommen klar darüber zu werden, an welchem Punkte der Dalton'schen Theorie die neuere chemische Theorie ansetzt, müssen wir zunächst eine Untersuchung der ersteren vornehmen.

Als man sich überzeugt hatte, dass sich *die chemischen Verbindungen aus constanten Gewichtsmengen der Elemente zusammensetzen*, als man diese Regelmässigkeit erkannt und als erstes chemisches Gesetz proclamirt hatte, da fragte man sich nach der Ursache einer solchen Regelmässigkeit. Dalton erklärte sie, indem er sagte, *die Elemente bestehen aus sehr kleinen nicht mehr weiter theilbaren Partikelchen, Atomen, welche ein unveränderliches Gewicht haben. Wenn sich die Elemente chemisch verbinden, so lagern sich ihre Atome aneinander. Die Gewichtsmengen der verbundenen Elemente sind daher ebenso constant, wie die Gewichte ihrer Atome.*

Man hatte übrigens ausserdem gefunden, *dass sich manche Elemente in verschiedenen Verhältnissen verbinden können, dass jedoch die höheren Verhältnisse immer einfache Multipla der einfachsten darstellen.* Der Ausdruck dieser weiteren Regelmässigkeit wurde nun durch ein unerklärliches Versehen der atomistischen *Theorie* angehängt, und diese Combination von einem Gesetz mit einer Theorie als Erklärung, sowohl *der constanten* als auch *der multiplen Proportionen* angesehen und den Nachkommen überliefert. Durch diese Verwechslung war es offenbar Dalton und seinen Zeitgenossen entgangen, dass das Gesetz der multiplen Proportionen noch gar keine Erklärung gefunden hatte. Es ist klar, dass die atomistische Theorie Daltons nur das Gesetz der

constanten, nicht aber das der multiplen Proportionen erklärt; wenn man es genau nimmt, so schliesst sie eigentlich die letzteren geradezu aus.

Sollte daher die chemische Theorie einigermassen Anspruch auf Vollständigkeit machen, so musste nothwendig eine *Erklärung für das Gesetz der multiplen Proportionen* gefunden oder mit andern Worten die atomistische Theorie weiter entwickelt werden.

Betrachtet man das Gesetz der multiplen Proportionen selbst in seiner ursprünglichen Fassung mit einiger Kritik, so muss man sich sagen, dass es viel zu unbestimmt ausgedrückt ist, um den Namen eines Gesetzes ansprechen zu können. Wollte man es daher als Gesetz bestehen lassen, so musste man es selbst erst genauer präcisiren.

Wer die neuen Forschungen mit Aufmerksamkeit verfolgt hat, der wird zugestehen müssen, dass man vor allem bemüht ist, aus den Erfahrungen über die multiplen Proportionen ein wirkliches Gesetz derselben herauszubilden.

Man hat zunächst eingesehen, dass jene allgemeine Ausdrucksweise, deren sich die ursprüngliche Aufstellung bedient hat, nicht beibehalten werden kann. Wenn man allgemein sagt, die Atome können sich in der Weise verbinden, dass sich 1 Atom mit 1, 2, 3, 4, 5, 6 oder 7 andern Atomen verbindet oder auch, dass sich 2 Atome mit 3, mit 5 oder mit 7 Atomen vereinigen, so lässt sich hier höchstens von einer Ahnung eines Gesetzes reden.

Da sich nicht alle Elementaratome in verschiedenen Verhältnissen vereinigen können; da diejenigen, welche nach verschiedenen Proportionen Verbindungen zu bilden im Stande sind, wieder ganz bestimmten, einem jeden Elemente eigenthümlichen Verhältnissen zu folgen scheinen, welche in vielen, oder wahrscheinlich in allen Fällen auch zugleich von der Qualität der andern, an der chemischen Verbindung Theil nehmenden Elemente abhängig sind, so ergab es sich von selbst, *dass für ein jedes Element oder wenigstens für bestimmte Gruppen von Elementen besondere Gesetze existiren müssen.* Das Streben der Chemiker geht desshalb dahin, diese Gesetze aufzusuchen, indem sie für ein jedes Element die möglichen multiplen Proportionen zu ermitteln sich bemühen. In-

dem die Chemiker der neuen Richtung diesem Streben folgen, begehen sie, das ist unsere Ansicht, keinen Fehler, sondern sie helfen einem früher nicht erkannten Mangel dadurch ab.

Bevor man die Verbindungsgesetze der einzelnen Elemente auszudrücken im Stande ist, muss man natürlich erst über die relativen Gewichtsgrössen ihrer Atome ins Reine gekommen sein. Es ist einleuchtend, dass diese Grössen nur aus der Erfahrung über die Verbindungsverhältnisse der Elemente erschlossen werden können.

Wir halten es nicht für sachgemäss und es wäre auch kaum möglich, an diesem Orte die Methode oder den Gedankengang, welchem man zum Zweke der Feststellung der relativen Atomgewichtsgrössen folgen zu müssen glaubt und zu folgen pflegt, ausführlich nachzuweisen. Wir werden uns damit begnügen, denselben ungefähr anzudeuten und hauptsächlich nur die in unserer Zeit von den meisten Chemikern angenommenen Atomgewichtsgrössen einer Anzahl häufiger vorkommender Elemente zusammenzustellen.

Ehe wir dazu übergehen, glauben wir eine Bemerkung einflechten zu sollen. Wir sind der festen Ueberzeugung, dass sich die dualistische Betrachtungsweise niemals so fest in der Chemie hätte einbürgern können, wenn man sich über den wahren Inhalt und Umfang der atomistischen Theorie von Dalton vollständig klar gewesen wäre; wenn man jene Combination des Gesetzes der multiplen mit der Theorie der constanten Proportionen bemerkt und den gänzlichen Mangel einer Theorie der multiplen Proportionen früher schon erkannt hätte. Wir sind auch weiter der Ansicht, dass die jetzt noch lebenden Anhänger der dualistischen Betrachtungsweise, dieser schon längst den Rücken zugekehrt haben würden, wenn gleich von vornherein die Vertreter der neueren Richtung auf jene Verwechslung von Gesetz und Theorie ausdrücklich aufmerksam gemacht und zugleich deutlich ausgesprochen hätten, dass nicht Willkühr, nicht Vorliebe für ein Bauwerk von Hypothesen auf Hypothesen, noch weniger die Lust an übermüthigen Speculationen die Chemie in die jetzt eingeschlagene Bahn geführt hat, sondern eher das Gsgentheil von alledem und die Einsicht, dass sich die

Chemie, wie jede andere Wissenschaft, vom weniger Vollkommnen zum Vollkommeneren entwickeln muss. Es liegt doch, meinen wir, klar genug auf der Hand, dass die Chemiker der neuen Richtung das Bestehende nicht erst niederreissen wollen, um von Grund auf neu zu bauen, sondern dass sie nur bestrebt sind, das *angefangene Gebäude, zu welchem Dalton den Grundstein gelegt hat, weiter auszubauen,* weil die sich täglich mehrenden Thatsachen brauchbares Material und geeignete Mittel dazu bieten.

Kein Chemiker der neuen Richtung wird darum behaupten, die heutige Theorie sei unumstössliche Wahrheit. Aber es darf sich jeder für berechtigt halten zu behaupten, dass sie der Wahrheit um einen Schritt näher gerückt sei, als die atomistische Theorie in der von Dalton aufgestellten Form.

Bei der Aufsuchung irgend welcher relativen Grössen pflegt man eine bestimmte Grösse übereinkunftsmässig als Ausgangspunkt, als Einheit anzunehmen. So nehmen die Chemiker bei der Aufsuchung der relativen Atomgewichtsgrössen der Elemente die Atomgrösse des Wasserstoffs zu einem Gewichtstheil an. Sie stellen sich die Frage, wie gross sind die Atomgewichte der andern Elemente, wenn 1 Atom Wasserstoff = 1 Gewichtstheil ist?

Die Gewichtsgrösse der Atome anderer Elemente, welche sich mit dem Wasserstoff nur in einem einzigen Verhältniss verbinden, lassen sich hiernach leicht ermitteln, wenn man die betreffenden Verbindungen analysirt und berechnet, wieviel von dem andern Element mit 1 Gewichtstheil Wasserstoff verbunden war. Man findet so das Gewicht eines Atoms Chlor = 35,5, Brom = 80 etc. Die Gewichte der Atome solcher Elemente, welche sich wieder mit Chlor oder Brom nur in *einem* Verhältniss verbinden, ergeben sich natürlich auch von selbst. Kalium = 39,2, Natrium = 23, Silber = 108 etc.

Für andere Elemente, welche sich in mehreren Verhältnissen mit einem der genannten Körper verbinden können, muss man natürlich die kleinste Menge als 1 Atom betrachten, welche die grösste Anzahl von Atomen Wasserstoff, Chlor, Brom, Natrium, Silber etc. aufnehmen kann. Denn diese repräsentirt ja erst das kleinste, nicht

mehr weiter theilbare Theilchen. Man wird leicht finden, dass hier die Bestimmung der Atomgrösse mancher Elemente einige Unsicherheit bekommt, wenn man nicht noch ein anderes Kriterium zu Hülfe nimmt. Man weiss, dass sich Chlor nur mit Kalium oder nur mit Wasserstoff verbinden kann, nicht aber mit beiden zu gleicher Zeit.

Es giebt jedoch Elemente, welche sich mit beiden Körpern gleichzeitig verbinden können, z. B. der Sauerstoff, der Schwefel etc. Da nun die kleinste Menge eines andern Elements, welche sich mit der grössten Anzahl von *Atomen* der früher genannten Elemente (H. Cl. Br. K. Na. Ag.) verbinden kann, *1 Atom* sein muss, und da die Atome jener Elemente, wie die Erfahrung lehrt, eins für das andere eintreten kann, so wird man in der Fähigkeit eines Elementes sich *gleichzeitig* mit verschiedenen Atomen jener Körper zu verbinden ein Kriterium zur Bestimmung seiner eigenen Atomgrösse gewinnen. Sauerstoff verbindet sich mit Wasserstoff in 3 verschiedenen Verhältnissen. Von dem Sauerstoff verbinden sich 8 Gewichtstheile, oder 16 Gewichtstheile, oder 24 Gewichtstheile mit 1 Gewichtstheil Wasserstoff. Hiernach wäre 1 Atom Sauerstoff = 8 Gewichtstheilen. Wenn wir aber sehen, dass der Sauerstoff in der Menge von 16 Gewichtstheilen sich gleichzeitig mit 1 Atom Kalium und 1 Atom Wasserstoff oder statt des letzteren mit 1 Atom Chlor etc. verbinden kann, und dass *eine kleinere* Gewichtsmenge von Sauerstoff *dieselbe Anzahl* von Atomen *nicht* aufnehmen kann, so schliessen wir daraus, dass die kleinst-mögliche Gewichtsmenge von Sauerstoff, welche andern Elementen gegenüber zugleich die grösste chemische Wirkung auszuüben vermag, zu dem Gewicht von 1 Atom Wasserstoff in dem Verhältniss wie 16 zu 1 steht, dass mit andern Worten das Gewicht von 1 Atom Sauerstoff = 16 ist.

In ähnlicher Weise finden wir, dass das Gewicht von 1 Atom Schwefel = 32, von 1 Atom Selen = 79,4 ferner von 1 Atom Stickstoff = 14, von 1 Atom Kohlenstoff = 12 ist etc.

Wenn nun die chemischen Verbindungen nach der atomistischen Hypothese nur gebildet werden können durch Aneinanderlagerung der Atome, so müssen wir, um das Gesetz der multiplen Proportionen festzustellen, zunächst fragen, sind die Atome aller

Elemente in gleicher Weise befähigt, sich untereinander in einfachen (1 Atom mit 1 Atom) und in miteinander parallelen multiplen Verhältnissen zu verbinden, oder giebt es hier gewisse Unterschiede? Aus dem bisher Gesagten geht schon hervor, dass eine Anzahl von Elementen existirt, welche sich unter einander *nur in einem einzigen* und, wir nehmen desshalb an, in dem *einfachsten* Verhältniss von 1 Atom zu 1 Atom verbinden können. Diese Elemente sind H. Cl. Br. K. Na. Ag. Wir wollen sie der Kürze wegen als Elemente der I. Gruppe bezeichnen.

Wir haben weiter gesehen, dass der Sauerstoff sich z. B. mit dem Wasserstoff in mehreren Verhältnissen verbindet und dass er fähig ist, sich mit zwei verschiedenen Elementen der ersten Gruppe gleichzeitig zu verbinden, und haben demzufolge 16 Gewichtstheile Sauerstoff als 1 Atom angenommen. Fragen wir nun, ob 1 Atom Sauerstoff nicht auch die Fähigkeit besitzt, 3 oder 4 Atome von Körpern der ersten Gruppe aufzunehmen, so finden wir, wie schon oben bemerkt, dass in der That 2 Atome dieser Körper die grösste Menge ist, welche es zu binden vermag. Ganz dasselbe Verhältniss ergiebt sich für 1 Atom Schwefel. Wir wollen diese Körper Elemente der II. Gruppe nennen.

Für den Kohlenstoff finden wir, dass sich mit 1 Atom desselben als grösste Anzahl 4 Atome von Körpern der ersten Gruppe vereinigen können (IV. Gruppe), und für den Stickstoff ergiebt sich, dass 5 Atome dieser Körper die grösste Anzahl ausmachen (V. Gruppe). Setzen wir nun die Fähigkeit der Atome sich nur mit Einem Atom eines Körpers der ersten Gruppe zu verbinden gleich Einer Aequivalenz oder gleich Einer Affinität, so können wir sagen, die Körper der I. Gruppe enthalten in 1 Atom Eine Aequivalenz oder Eine Affinität, (wir wollen sie ein-affine Körper nennen).

Die Körper der II. Gruppe (O. S. Se. etc.) enthalten in 1 Atom zwei Affinitäten, sie sind zwei-affine Körper

Die Körper der III. Gruppe (dahin gehört wahrscheinlich das Bor) sind drei-affine. (Ein grosser Theil der Chemiker der neueren Richtung rechnet dahin auch den Stickstoff, den Phosphor, das Arsen, das Antimon etc.)

Die Körper der IV. Gruppe (C. und wahrscheinlich Si. = 28) enthalten vier Affinitäten, sie sind vier-affine Elemente. (*Kekulé* hat zuerst den Kohlenstoff für ein vier-affines Element erklärt).

Die Körper der V. Gruppe (N. P. As. Sb.) enthalten in 1 Atom fünf Affinitäten, sie sind fünf-affine Stoffe. (Unseres Wissens hat zuerst *Limpricht* diese Körper als fünf-affine betrachtet.)

Wenn wir wollen, so können wir aus diesen Erfahrungen Gesetze derjenigen multiplen Proportionen ableiten, in denen sich je Ein Atom der Elemente, welche wir in die verschiedenen Gruppen vertheilt haben, mit den Körpern der ersten Gruppe verbindet. Da sich diese Gesetze aber aus dem Gesagten von selbst ergeben, so wollen wir sie nicht noch besonders aufführen.

Nun finden wir aber ferner, dass sich die Elemente der Gruppen II. bis V. in der Menge von 2 oder mehreren Atomen mit den Körpern der ersten Gruppe auch noch in *anderen* Verhältnissen (in andern multiplen Proportionen) verbinden.

Wir haben gesehen, dass 1 Atom Sauerstoff mit 2 Atomen eines oder zweier Elemente der ersten Gruppe eine Verbindung bildet, z. B. mit 2 Atomen Wasserstoff in dem Wasser.

Das Wasserstoffhyperoxyd ist eine Verbindung von 2 Atomen Sauerstoff mit 2 Atomen Wasserstoff, das Wasserstofftritoxyd eine solche von 3 Atomen Sauerstoff mit 2 Atomen Wasserstoff. In der Chlorsäure kennen wir eine Verbindung von 3 Atomen Sauerstoff mit 1 Atom Chlor und 1 Atom Wasserstoff, in der Ueberchlorsäure eine solche von 4 Atomen Sauerstoff mit 1 Atom Chlor und 1 Atom Wasserstoff. Es lässt sich aus diesen Verhältnissen ein allgemeines Gesetz der multiplen Proportionen, in welchen sich der Sauerstoff mit Elementen der ersten Gruppe verbindet, ableiten, das in folgender Formel seinen Ausdruck findet

$$\Theta n + A2$$

wenn Θ Ein Atom Sauerstoff (= 16 Gew.-Th.) bedeutet, n eine beliebige ganze Zahl und A (Affinität) 1 Atom eines Körpers der ersten Gruppe.

Wir müssen hierzu bemerken, dass die Zahl n voraussichtlich ihre Grenze hat, vielleicht geht sie bei dem Sauerstoff nicht über 4 hinaus, bei dem Schwefel scheint sie 5 zu erreichen.

Das Gesetz, welches wir hier für den Sauerstoff aufstellen, findet auch seine Geltung für die übrigen Körper der II. Gruppe. Für die weiter folgenden Gruppen lassen sich auf ähnliche Weise aus der Erfahrung ähnliche Gesetze ableiten, die aber für die höher affinen nicht so einfach ausgedrückt werden können. Für den Kohlenstoff z. B. erhält man einen complicirteren Ausdruck

$$C_{2n}\ A_n - 2m.$$

C bedeutet 1 Atom Kohlenstoff, n eine beliebige ganze Zahl und m eine Zahl, welche von —1 durch Null aufsteigen kann bis zu n—1.

In gleicher Weise wie wir hier für einige wenige Elemente die Gesetze der multiplen Proportionen aufgestellt haben, so müssen wir sie für alle übrigen Elemente zu ermitteln suchen. Für viele ist es bereits geschehen.

Jetzt wird es sich nun weiter darum handeln, diese Gesetzmässigkeit zu erklären,

Nach der atomistischen Theorie besitzen, um es kurz auszudrücken, *alle Atome ein unveränderliches Gewicht*. Wenn wir nun noch weiter die Annahme machen,

1) dass in einem jeden Atom auch gleichzeitig eine unveränderliche Anzahl von Affinitäten enthalten ist, (G. C. Foster)

2) dass nicht allein die Affinitäten ungleichartiger, sondern auch diejenigen gleichartiger Atome mit einander in Verbindung treten können, (Kekulé)

so lässt sich damit die Gesetzmässigkeit der multipleh Verbindungsverhältnisse aller Körper erklären.

Einige Beispiele werden dies am besten erläutern.

In dem Wasserstoffhyperoxyd, welches aus 2 Atomen Sauerstoff und 2 Atomen Wasserstoff besteht, haben wir in den beiden Sauerstoffatomen zusammen 4 Affinitäten, in den beiden Wasserstoffatomen 2 Affinitäten. Wir denken uns nun 1 Affinität des einen Atoms Sauerstroff verbunden mit 1 Affinität des andern Atoms. Es bleiben somit nur noch zwei Affinitäten übrig, welche sich mit den 2 Affinitäten oder 2 Atomen Wasserstoff vereinigen können. Denken wir uns an die Stelle des Wasserstoffs 1 Atom Chlor und 1 Atom Kalium, so haben wir das chlorigsaure Kali.

Bei Elementen, die wie der Kohlenstoff eine grössere Anzahl

von Affinitäten in ihrem Atom enthalten, ist von voruherein eine grössere Mannigfaltigkeit von multiplen Proportionen denkbar. Während zwei Atome Sauerstoff sich mit dem Wasserstoff nur in dem einen Verhältniss, welches wir in dem Wasserstoffhyperoxyd wahrnehmen, verbinden können, ist der Kohlenstoff in der Menge von 2 Atomen fähig, sich mit dem Wasserstoff in 3 verschiedenen Verhältnissen zu verbinden. $C_2 H_6$; $C_2 H_4$; $C_2 H_2$. In der ersten sind zweimal eine, in der zweiten 2mal 2 und in der dritten 2mal 3 Affinitäten Kohlenstoff mit einander verbunden. In der ersten Verbindung konnten sich also 2. 4—2, in der zweiten 2. 4—4, in der dritten 2. 4—6 Affinitäten des Kohlenstoffs noch mit der entsprechenden Anzahl von Wasserstoffaffinitäten vereinigen. Die Anzahl der möglichen Wasserstoffverbindungen, welche der Kohlenstoff in der Anzahl von n Atomen möglicherweise bilden kann, wenn n grösser ist als 1, beträgt n + 1.

Wir glauben hiermit nachgewiesen zu haben, dass die neuere Richtung in der Chemie sich hauptsächlich die Aufgabe gestellt hat, die Gesetze der multiplen Proportionen genauer zu präcisiren und eine Theorie derselben zu finden welche die bekannten Thatsachen erklärt und die Entdeckung neuer in Aussicht stellt.

Die bisher aufgestellten Betrachtungsweisen über die *nähere* Zusammensetzung der chemischen Verbindungen (die sog. Radicaltheorie, Typentheorie etc.) sind alle bald mit mehr bald mit weniger Bewusstsein und Consequenz auf der Basis der angeführten Theorie errichtet. Wir lassen sie hier unberücksichtigt, weil sie nur als mehr oder weniger den Ueberblick über die Thatsachen erleichternde Anwendungen der Theorie, nicht aber als Bestandtheile dieser angesehen werden können. Wir lassen sie um so mehr desshalb bei Seite, weil sie von manchen Chemikern für die wirklichen und einzigen Theorien der neueren Richtung der Chemie gehalten werden.

Wir haben nur noch Eins hinzuzufügen. Wenn man die Annahme, dass sich ein Theil der Affinitäten gleichartiger Atome mit einander verbinden könne, consequent durchführt, so muss man zu dem Schlusse kommen, dass sich auch alle Affinitäten eines Atoms

mit allen Affinitäten eines andern gleichartigen Atoms verbinden können; dass auch die Affinitäten einaffiner Atome mit einander in Verbindung treten können, z. B. 1 Atom Wasserstoff mit 1 Atom Wasserstoff Diese Vereinigung zweier gleichartigen nennen wir wie diejenigen ungleichartiger Atome: *Molecüle* und wir denken uns, dass die freien Elemente *in den meisten Fällen* in dieser Vereinigung vorkommen. Es ist damit aber keineswegs die Behauptung ausgesprochen, dass sie unter allen Bedingungen als Molecüle, welche aus zwei Atomen bestehen, vorkommen müssen. Es ist vielmehr wahrscheinlich, dass sie auch in multiplen Molecülen und es ist ebenso nicht unmöglich, dass sie unter gewissen Bedingungen auch als freie Atome existiren können [1]. Ebenso wie diese letztere Annahme gerechtfertigt erscheint, müssen wir auch zugeben, dass Verbindungen existiren können, in welchen eine gewisse Anzahl von Affinitäten unverbunden geblieben ist. Dass solche Verbindungen unter den gewöhnlichen Bedingungen zu den Seltenheiten gehören, ergiebt sich aus unserer heutigen Kenntniss von Thatsachen. Wir können dahin rechnen das Kohlenoxyd, das Ammoniak, den dreifach Chlorphosphor, das Stickoxyd etc. Wir wissen übrigens, dass diese Körper ein bedeutendes Vereinigungsstreben besitzen. Bei allen bis jetzt bekannten Verbindungen dieser Art sind 2n Affinitäten ungesättigt, (nur das Stickoxyd scheint eine Ausnahme zu machen) [2].

---

1) Wir bezeichnen wohl am besten als *chemisches* Molecül eines einfachen oder zusammengesetzten Körpers die kleinste Menge desselben, in welcher wir chemische Zersetzung (Platzwechsel der Atome) bewirken können. Dass die chemischen Molecüle, wenn die Körper in den gasförmigen Zustand übergeführt werden können, immer das Vol. von H_2 einnehmen müssen, ist keineswegs absolut nöthig. Der Dampf eines Körpers kann auch aus Zersetzungsproducten von Molecülen bestehen, diese können entweder Atome sein, oder Molecüle neu gebildeter Verbindungen.

2) Vielleicht ergiebt es sich bei näherer Untersuchung des Stickoxyds, dass dasselbe nicht $N\Theta$ sondern $N\Theta H$ zusammengesetzt ist. Die verschiedenen Reactionen, bei welchen es entsteht, lassen sich auch mit dieser Annahme erklären, z. B. $N_2\Theta_3 + H_2\Theta = N\Theta_3H + N\Theta H$ oder $2 (N_2\Theta_4) + 2 (H_2\Theta) = 3 (N\Theta_3H) + N\Theta H$, ferner $Hg_2 + 5 (N\Theta_3H) = 2 [Hg (N\Theta_3)_2] + N\Theta H$ ($Hg = 200$).

Die Möglichkeit ihrer Existenz kann unserer Ansicht nach nur durch die Annahme erklärt werden, dass die verschiedenen Affinitäten der mehraffinen Elemente nicht alle mit gleicher Neigung begabt sind, sich mit einem gewissen Elemente zu verbinden. Es scheint vielmehr aus vielen Thatsachen hervorzugehen, dass die Atome eines und desselben Elements, wenn sie durch verschiedene Affinitäten eines mehraffinen Elementes gebunden sind, verschiedene chemische Functionen ausüben können.

Wenn es richtig ist, dass es zwei verschiedene Verbindungen von der Zusammensetzung CH_3Cl giebt, so muss jedenfalls diese Verschiedenheit so erklärt werden, dass das Chlor an zwei verschiedene Affinitäten des Kohlenstoffs gebunden, verschiedene chemische Function erhält.

Wenn wir den Stickstoff und seine Analogen betrachten, so finden wir, dass es Verbindungen giebt, in welchen 1 Atom Stickstoff nur mit 3 Affinitäten, dass aber auch solche existiren, in welchen 1 Atom mit 5 Affinitäten vereinigt ist. Es scheint hiernach, dass wenn 3 Affinitäten des Stickstoffatoms durch gewisse Elemente gesättigt sind, die beiden andern mit geringerer Stärke anziehend wirken. Desshalb zersetzen sich manche Verbindungen des Stickstoffs, Phosphors, Arsens etc., in welchen die 5 Affinitäten gebunden sind, relativ leicht in solche, in welchen nur noch 3 Affinitäten gebunden bleiben und in die Träger der beiden andern Affinitäten. Schon die Dampfdichte mancher dieser Verbindungen spricht dafür, dass dieselben nur innerhalb bestimmter Temperaturgrenzen existenzfähig sind. Es wird wohl Niemand die Ansicht vertheidigen können, dass z. B. das Chlorammonium, welches unter gewöhnlichen Bedingungen eine wohlcharacterisirte chemische Verbindung ist, desshalb nicht eine solche sei, weil es sich in höherer Temperatur zersetzt. Es würden sonst viele chemische Verbindungen als blosse mechanische Aneinanderlagerungen von Molecülen betrachtet werden müssen.

Wir haben in dem Kohlenoxyd einen Körper, in welchem nur 2 Affinitäten des Kohlenstoffatoms und zwar mit den 2 Affinitäten des Sauerstoffatoms vereinigt sind. Die beiden noch unverbundenen Affinitäten in dieser Kohlenstoff-Sauerstoffverbindung scheinen

sich nur mit gewissen Elementen vereinigen zu können, z. B. mit Sauerstoff, mit Chlor etc., nicht aber mit Wasserstoff. Andererseits scheint auch ausser Kohlenoxyd keine selbstständige Verbindung zu existiren, in welcher 1 Atom Kohlenstoff nur mit 2 Affinitäten anderer Elemente verbunden ist. Nach allem, was wir bisjetzt darüber wissen, scheinen die einzelnen Affinitäten mehraffiner Körper der Qualität der Elemente gegenüber eine ganz bestimmte Rolle zu spielen, und es scheint für ein und dasselbe Element keineswegs gleichgültig zu sein, ob es mit dieser oder jener Affinität eines mehraffinen Atoms in Verbindung steht. Für jetzt sind wir noch nicht im Stande, die hier ganz ohne Zweifel vorhandene Gesetzmässigkeit allgemein zu bezeichnen. Die volle Einsicht in dieselbe wird sicher auch zur Erkenntniss der wahren chemischen Constitution führen.

Es braucht nicht mehr erwähnt zu werden, dass man für jetzt an keine Theorie den Anspruch der Vollkommenheit machen darf, aber wir glauben nochmals daran erinnern zu sollen, dass man von jeder Wissenschaft verlangen muss, dass sie eine Theorie besitzt, an deren Entwicklung unaufhörlich gearbeitet werden sollte. Ohne klare Einsicht in ihre Theorie ist es nicht möglich, eine Wissenschaft zu studiren.

Deshalb glauben wir es den Chemie Studirenden ganz besonders ans Herz legen zu müssen, dass sie sich, ehe sie sich für Chemiker halten, mit der Theorie der Chemie in dem Stadium, in dem sie sich jeweils befindet, vollkommen vertraut machen.

Der Verf. schliesst das Capitel über Theorie mit den Worten: „Thatsachen festzustellen und durch sie Beweise zu führen, durch sie allmälig uns der Kenntniss der Naturgesetze zu nähern, ist das höchste Verdienst des Forschers. Das Urtheil über das der Erfahrung nicht Zugängliche ist stets unsicher und wie es heute ein anderes ist, als es gestern war, so wird es morgen ein anderes sein als es heute ist. Unsere Theorien sterben mit uns, die Thatsachen aber sind unsterblich, wie die Gesetze, auf welchen sie beruhen.“ Er hätte noch hinzufügen sollen: und wie die Ursachen, durch welche sie bewirkt werden.

Es wird Niemand behaupten können, dass die Chemiker der neueren Richtung weniger Thatsachen festgestellt hätten, als die der älteren Richtung. Dass die ersteren ebenfalls das Bestreben haben, sich den Naturgesetzen zu nähern, ergiebt sich aus der Näherung, welche sie erzielt haben. Dabei werden sie nicht zugestehen, dass das Urtheil über die Ursachen der Gesetze jeden Tag ein anderes ist. Die atomistische Theorie ist unsere erste chemische Theorie gewesen, sie ist heute noch anerkannt; aber sie ist erweitert und entwickelt worden. Die heutige kann nicht als etwas Anderes, das an die Stelle des Früheren getreten ist, sondern nur als das vervollkommnete Frühere betrachtet werden.

Trotz unseres aufrichtigen Bestrebens nur das Nothwendigste zu sagen, hat diese Vertheidigung der Theorie und speciell der sog. neueren Theorie eine unerwartete Ausdehnung bekommen. Unsere Leser werden dieselbe entschuldigen, wenn sie die Schärfe des Angriffs in Rücksicht ziehen.

Erlenmeyer.

Ueber den hydrostatischen Dichtigkeitsmesser

von *A. Bertin*, Professor der Physik zu Strassburg.

Man findet in manchen physikalischen Cabinetten einen sehr alten Apparat, der unter dem Namen Saug- oder Pumparäometer bekannt ist und dessen Erfindung bald Boyle, bald Nollet, bald Muschenbroeck zugeschrieben wird. Er besteht aus zwei an verticaler Scala befestigten Glasröhren, welche unten in zwei gleichgrosse, mit verschiedenen Flüssigkeiten gefüllte Gefässe eintauchen und am oberen Ende mit einer kleinen Handluftpumpe in Verbindung stehen. Beim Aussaugen der Luft steigen die Flüssigkeiten in den Röhren zu Höhen empor, welche in umgekehrtem Verhältniss ihrer Dichtigkeiten stehen und somit zu deren Bestimmung dienen können. Unter dieser Gestalt wurde aber der Apparat wohl nie zu Dichtigkeits b e s t i m m u n g e n angewandt. — Es giebt aber zahlreiche Fälle, wo es von erheblichem Nutzen ist, die Dichtigkeit tropfbar-flüssiger Körper mit grösserer Schnelligkeit als bei Anwendung der klassischen Methode des Fläschchens und mit grösserer Genauigkeit als durch Gebrauch der meistens so schlecht graduirten Senkwagen bestimmeu zu können.

Das Bedürfniss einer solchen Methode veranlasste mich das oben beschriebene Saugaräometer durch einige Abänderungen zu höchst raschen und sehr genauen Dichtigkeitsbestimmungen nutzbar zu machen. Das abgeänderte hydrostatische Densimeter besteht aus zwei an ein verticales Brettchen befestigten Glasröhren, welche gleiche Länge und Weite haben und oben durch eine bügelförmig gebogene Messingröhre mit einander luftdicht verbunden sind. In der halben Länge dieser Messingröhre ist in einen seitlichen Röhrenansatz eine abwärts gehende Glasröhre eingekittet, auf welcher eine mit einem Mohr'schen Quetschhahne versehene

Kautschukröhre sitzt. In das untere Ende dieser letztern steckt man eine etwas nach vorn gebogene Saugröhre ein.

Die eine der beiden Glasröhren taucht in destillirtes Wasser, die andere in die Flüssigkeit, deren Dichtigkeit zu bestimmen ist. Die Durchschnittsfläche des Wassergefässes ist 400mal grösser als die der dareintauchenden Glasröhre, so dass beim Aufsteigen des Wassers in der Röhre das äussere Niveau nahezu constant bleibt. Die Durchschnittsfläche des Flüssigkeitsgefässes ist hingegen bedeutend kleiner; wenn dieselbe, wie in meinem Apparate, blos 50mal grösser als die der Röhre ist, so fällt im Gefässe das Niveau um 2 Millimeter, wenn die Flüssigkeit in der Röhre um 100 Millimeter aufsteigt. Neben jeder Röhre befindet sich eine Scala, deren Theilstriche je 2 Millimeter von einander entfernt sind. Am untern Ende dieser parallellaufenden Scalen befinden sich Blättchen aus Platin oder Elfenbein, deren unteres spitziges Ende an der für die Aufnahme des Wassers bestimmten Röhre um 100 Theilstriche, an der für die zu untersuchende Flüssigkeit bestimmten Röhre um 98 Theilstriche von dem hundertsten Theilstriche der Scala entfernt ist.

Soll die Dichte einer Flüssigkeit bestimmt werden, so füllt man damit das Gefäss bis zur Spitze des Platinblättchens an und regulirt auf dieselbe Weise das Niveau im Wassergefäss. Man öffnet nun den Quetschhahn, zieht durch Aussaugen der Luft die Flüssigkeiten in den Röhren empor und lässt sie durch sanftes Reguliren des Quetschhahns wieder so weit herabfallen, dass die zu untersuchende Flüssigkeit genau beim hundertsten Theilstriche stehen bleibt. Die entsprechende Höhe der Wassersäule, getheilt durch 100, drückt sodann die zu bestimmende Dichtigkeit aus. Der Versuch kann auf das Schnellste mehrmals wiederholt werden. Nach beendigtem Versuche wird das Flüssigkeitsglas durch ein Wassergefäss ersetzt, und die Röhre durch eine mehrmals aufsteigende Wassersäule ausgewaschen.

Durch diese so höchst einfache Methode kann derselbe Grad von Genauigkeit wie bei Anwendung der klassischen Methode des Fläschchens erreicht werden. Setzen wir a priori den bei jeder Ablesung begangenen Fehler gleich $^1/_2$ Millimeter, so entspringt

daraus für jede Flüssigkeitssäule ein Beobachtungsfehler von einem Millimeter oder einem halben Theilstriche und also für die gesuchte Dichtigkeit ein Irrthum von $^1/_{200}$. Dies ist aber gerade die höchste Genauigkeit, welche durch die Methode des Fläschchens erreicht werden kann, denn man findet in den werthvollsten Arbeiten der geschicktesten Beobachter, dass dieselbe, zum Beispiel für die Dichtigkeit des Quecksilbers, Zahlen liefert, welche um mehr als 7 Tausendtel von einander abweichen. Um übrigens zu zeigen, dass die durch das hydrostatische Densimeter erreichte Genauigkeit von $^1/_{200}$ keineswegs illusorisch ist, mag hier noch eine kurze Zusammenstellung der nach beiden Methoden erhaltenen Resultate Platz finden.

	Hydrostat. Densimeter.	Methode des Fläschchens.	Differenz.
Lösung v. Kochsalz	1,057	1,061	— 0,004
„ Salpeter	1,090	1,089	+ 0,001
„ Kupfervitriol	1,130	1,128	+ 0,002
„ Eisenvitriol	1,280	1,281	— 0,001
Schwefelsäure	1,840	1,843	— 0,003
Alkokol	0,845	0,847	— 0,002

Mikroskopische Messungen der Krystallgestalten einiger Metalle

von *C. W. Zenger*[1]).

Die Krystallgestalten der rhomboëdrischen Metalle wurden mittelst des Reflexionsgoniometers von G. Rose genau gemessen, allein bei andern Metallen und selbst bei diesen ist es selten thunlich das Goniometer anzuwenden, da die Krystalle schlecht spiegeln und eine scharfe Einstellung unmöglich wird. Es bleibt dann nur das Mittel, dieselbe unter dem Mikroskope zu messen, allein die Methode von Frankenheim, die ebenen Winkel der Krystalle durch die Drehung eines Fadenkreuzes am Okulare und Ablesung des Drehungswinkels ist aus zwei Gründen ungenau. Der Durchkreuzungspunkt der Fäden muss genau auf den Schei-

1) Aus Wien. Acad. Berichte (M.-N. Cl.) Bd. XLIV. S. 297 (1861) im Auszug mitgetheilt.

tel des Winkels, der gemessen wird, einstehen und mit der optischen Axe des Mikroskopes zusammenfallen, ferner muss die Ebene des Winkels senkrecht zur optischen Axe stehen. Beide Bedingungen sind gleichschwer hinreichend genau zu erfüllen, und so bleibt nur noch ein Weg, nämlich statt des Winkels die Kantenlängen eines Dreiecks zu messen, welches den zu messenden Winkel enthält. Durch diese Methode wird der Fehler der Excentricität des Fadenkreuzes gänzlich, und der, welcher aus der Neigung der Flächen-Normale gegen die optische Axe entspringt, viel leichter und vollständiger vermieden, als bei Winkelmessungen.

Vorversuche zeigten, dass der letztere Fehler um so geringeren Einfluss hat, je stärker die Vergrösserung ist, und dass er in keinem Falle 0.6 Procente übersteigt (von der ganzen Länge der gemessenen Kante). Die Resultate der Messungen geben daher höchst befriedigende Resultate und wurde, um ihre Verlässlichkeit zu constatiren, eine grosse Anzahl von Messungen an natürlichen und künstlichen Krystallen und Theilungsgestalten der rhomboëdrischen Metalle vorgenommen. Die Messungen geschahen mit einem Plösslischen Mikroskope grösster Gattung des k. k. physikalischen Institutes, welches mit einem Tischchen versehen war, das durch Stellschrauben die Einstellung einer Kante senkrecht zur optischen Axe gestattete, wo sie dann in allen Theilen ganz scharf und deutlich im Gesichtsfelde erschien. Ein Krystall von arseniger Säure gab an dem Mikrometer des Tischchens, welches noch 0,00001 abzulesen gestattete, folgende Seitenlängen einer natürlichen Oktaëderfläche bei 131maliger Vergrösserung und wiederholter Umlegung des Krystalles:

	1. Lage.	2. Lage.	3. Lage.	4. Lage.	Mittel in den ersten 2 Lagen.	Mittel in den beiden andern	
Seite a =	173.20	174.22	175.15	176.01	174.18	175,12	$\Delta a = -0.94$
b =	175.23	173.98	174.77	175.02	175.00	174.50	$\Delta b = +0.50$
c =	176.45	175.00	174.89	175.11	175.67	175.06	$\Delta c = +0.61$

oder 0.54%, 0.26%, 0.36% im Mittel, 0.35 Procente der ganzen Länge. Das Dreieck ist sonach ein gleichseitiges und das Oktaëder regelmässig.

Rhomboëdrische Metalle.

1. **Tellur.** Künstliche Krystalle aus dem k. k. Münzamte.
   Im Mittel aus 3 an verschiedenen Krystallen gemachten Beobachtungen — 2A = 86° 58′ 22″,50
   Im Mittel aus 4 Beobachtungen an Spaltungsflächen und Rhomboëderecken — 2A = 86° 49′ 28″,00
   Rose fand 2A = 86° 57′ — Mittel 2A = 86° 49′ 55″,28
2. **Arsenik.** Krystalle auf Herdschlacken gaben im Mittel v. 2 Beobachtungen — 2A = 85° 37′ 26″
   Spaltungsflächen gaben im Mittel aus 2 Beobachtungen — 2A = 85° 34′ 58″
   Rose fand 86° 4′, Breithaupt 85° 28′ — Mittel 2A = 85° 36′ 12″
3. **Wismuth.** Durch Schmelzung erhaltene Krystalle im Mittel — 2A = 87° 42′ 46″
   Rose fand 87° 40′.
4. **Antimon.** Gediegen Antimon im Mittel aus 6 Beobachtungen — 2A = 87° 6′ 10″
   Künstliche Krystalle gaben im Mittel aus 2 Beobachtungen — 2A = 87° 4′ 18″
   Rose fand 87° 35′, Mohs 87° 39′. Marx 87° 28′.
5. **Zink.** Künstliche Krystalle, Spaltungsflächen gaben aus 2 Beobachtungen — 2A = 82° 39′ 8″
6. **Irid-Osmium.** Natürliche Krystalle, 2 Messungen gaben — 2A = 84° 28′ 18″
   Rose fand 84° 52′.
7. **Kupfer.** Natürliches von Herrengrund, Kombinationen des Würfels und Oktaëders, 4 gemessene Krystalle ergaben — 2A = 83° 22′ 58″
   Cementkupfer gab im Mittel aus 2 Messungen — 2A = 8 .° 56′ 3″
8. **Gold.** Sehr schöne scharf begrenzte Goldkrystalle von Nagy-barye, Mittel aus Beobachtung an 8 Krystallen — 2A = 88° 10′ 40″
   Für Gold von Vöröspatak in Siebenbürgen, 6 Krystalle — 2A = 87° 59′ 16″

Gediegen Gold von Brasilien, 2 Krystalle
gaben $2A = 88° 4' 30''$

Zink, Kupfer und Gold sind daher eben so wenig regulär krystallisirende Metalle als die übrigen bereits als rhomboëdrisch krystallisirende Metalle erkannten, und ihre Winkel stimmen mit diesen sehr nahe überein.

Das gerichtlich chemische Verfahren bei Vergiftungen durch Arsenik

von *C. W. Zenger.*

Die gebräuchlichste Art, Arsen bei Vergiftungsfällen auszumitteln, ist bisher die Marsh'sche Arsenprobe geblieben, wiewohl ihr mehrere Mängel anhaften, welche durch die Methode der Arsenausmittlung von Berzelius und von Fresenius und Babo ganz oder doch theilweise vermieden werden. Jede dieser genannten Proben giebt selbst bei sehr geringen Mengen befriedigende Resultate, besonders aber die von Berzelius. Es findet jedoch bei jeder dieser Methoden ein Verlust an Substanz, theilweise durch Unvollständigkeit der Zersetzung des Arsenwasserstoffes, theilweise aber auch durch unvollständige Ablagerung und mechanisches Fortgerissenwerden im Gasstrome statt. Um sehr geringe Spuren des Giftes mit Sicherheit nachzuweisen, wie dies für gerichtliche Zwecke der Fall ist, erscheint folgendes Verfahren als sehr geeignet:

Die zerkleinerten Weichtheile des Untersuchungsobjectes werden in einer sehr geräumigen Retorte mit dem zehnfachen Volum eines Gemisches aus gleichen Theilen concentrirtester Salzsäure und Wasser übergossen, und dieselbe höchstens zu $^2/_3$ ihres Rauminhaltes mit dem Gemische angefüllt. Eine Vorlage von doppelt so grossem Inhalte wird gut anschliessend vorgelegt, durch kaltes Wasser kühl gehalten und bis nahe zur Trockene abgedampft. Man giebt abermals 5 Theile Salzsäure hinzu und destillirt sie ab. Gegen Ende der Operation erhöht sich der Siedepunkt und geht das meiste Arsen als Chlorid mit den Dämpfen der Säure über. Das gesammelte Destillat wird noch warm mit Wasser verdünnt

und 24 Stunden ein Strom gewaschenen Schwefelwasserstoffgases durchgeleitet; man lässt absetzen, sammelt den Niederschlag auf einem Filter und wäscht bis zur Entziehung aller Säure aus. Der getrocknete, von Papiermasse möglichst befreite Niederschlag wird mit concentrirter Salzsäure, welche ganz chlorfrei sein muss, zur Trockene abgedampft; man mischt den noch feuchten Niederschlag mit kochsalzfreiem salpetersauren Natron und erhitzt zum Schmelzen. Man löst die Schmelze in Wasser und fällt mit Chlorammonium-Magnesium, der Niederschlag von arsensaurer Ammoniak-magnesia wird durch Decantiren getrennt, mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen, und bei 100° getrocknet, um ihn ganz wasserfrei zu erhalten. Dieser gemischt mit etwas kohlensaurem wasserfreien Natron, um ihn fassbarer zu machen und kohlensaures Ammoniak zu verflüchtigen, wird mit dem 10fachen von reinem und trockenem oxalsauren Natron gemengt. Eine einfache, unten zugeschmolzene Glasröhre wird mit 20 Theilen oxalsaurem Natron gefüllt, sodann das Gemisch von 11 Theilen aufgegeben, die Röhrenwände mit einem dünnen Drahte geputzt und vor der Lampe zu einer feinen Spitze ausgezogen, wozu eine gewöhnliche Weingeistlampe genügt, da man leichtflüssige Röhren von geringer Wandstärke und etwa 3mm. Durchmesser dazu am besten verwendet.

Man erhitzt nun vorsichtig das Gemisch von unten aufwärts bis zu dem durch Beimischung von etwas Kohlenstaub kenntlich gemachten Gemisch. Die atmosphärische Luft wird ausgetrieben und Kohlenoxydgas füllt die Röhre, indem das oxalsaure Natron kohlensaures Natron und Kohlenoxydgas giebt. Hierauf schmilzt man die Röhre an ihrer dünnen Spitze zu und erhitzt langsam das arsenhaltige Gemenge. Bei $^1/_{50}$ Gran Arsengehalt bekommt man so einen sehr schönen compacten und schmalen Ring, der ganz nahe an der Stelle liegt, wo sich das zersetzte Gemische befand, zum Beweise, dass bei dem inneren Gasdrucke sich das Arsen beinahe unmittelbar nach der Reduction ausscheidet, ohne wie bei den andern Methoden erst zusammengetrieben werden zu müssen, weil es sich auf einer breiten Fläche absetzt. Ein Verlust an Substanz ist ganz unmöglich, und die Manipulation so sicher und einfach, dass die Methode sich der Beachtung der Chemiker und Minera-

logen sehr empfiehlt. Vergleichende Versuche mit andern Methoden ergaben folgende Resultate:

Gehalt an arseniger Säure.	Probe von Marsh.	Berzelius.	Fresenius und Babo.	Zenger.
2 Milligramme.	Sehr deutlich.	Sehr deutlich.	Sehr deutlich	Sehr deutlich.
1 „	Sehr deutlich.	Sehr deutlich.	Sehr deutlich	Compacter undurchsichtiger 2m.m. breiter Spiegel
0.5 „	Schwacher durch Zusammentreiben noch sichtbarer Spiegel.	Guter Spiegel.	Schwache Grenze.	Sehr deutlich.
0.2 „	Nicht mehr deutlich.	Noch sichtbar.		Noch ganz deutlich.
0.1 „	Grenze der Wahrnehmbarkeit.	Noch etwas wahrnehmbar.		Noch sichtbar.
0.05 „				Schwach aber als Arsen nachweisbar.
0.02 „				Grenze der Wahrnehmbarkeit.
0.01 „				Schwache Trübungsspuren.

Ueber die Wirkung des Ammoniaks auf die Farbstoffe

von *P. Schützenberger* und *A. Paraf.*

(Vorgelegt der Société industrielle de Mulhouse am 30. Oktober 1861.)

1. *Wirkung von wässrigem Ammoniak auf Alizarin.*

Das verwendete Alizarin war vollkommen rein dargestellt nach der Methode von Plessy und Schützenberger. Es war in schönen rothen Nadeln krystallisirt und enthielt keine Spur von Theer oder Harz.

Eine ammoniakalische Lösung dieses Alizarins in einer zugeschmolzenen Röhre zwei Monate hindurch bei der Temperatur des Laboratoriums aufbewahrt, hatte ihre Farbe von violettroth in eine blaue umgeändert. Mit Salzsäure gab sie einen violetten Niederschlag, welcher nach dem Auswaschen und Trocknen mit Kalihydrat Ammoniak entwickelte.

Man erreicht diese Umwandlung des Alizarins in 48 Stunden, wenn man die zugeschmolzene Röhre bei 100° erhitzt.

Die Analyse des durch Salzsäure erzeugten, vollkommen ausgewaschenen und bei 100° getrockneten Niederschlags führte die Verf. zur Annahme der Formel $C_{40} H_{15} NO_{12}$ für seine Zusammensetzung. Sie sprechen auch noch von andern Analysen desselben Products, aber wahrscheinlich von einer andern Darstellung, welche sie zu der Formel $C_{80} H_{33} N_3 O_{24}$ geführt hätte. Es wurde von jedem Product nur 1 Stickstoffbestimmung gemacht. Die Rechnung für die erste Formel verlangt 3,83 Proc. Die Verf. erhielten 4,18 Proc. Die Rechnung für die zweite Formel verlangt 5,62 Proc. Die Verf. erhielten 5,43. Da bei einer Analyse der Kohlenstoff zu hoch gefunden wurde (statt 65,75 wurden erhalten 66,27), so scheint das erhaltene Product noch nicht in der nöthigen Reinheit dargestellt zu sein. Die Verf. glauben aber doch aus den erhaltenen Resultaten schliessen zu können, dass die Formel des Alizarins nicht $C_{20} H_6 O_6$ sondern $C_{40} H_{12} O_{12}$ angenommen werden müsse. Die Verf. nennen das erhaltene Product Alizarinamid. Es ist im feuchten Zustand violettroth, trocken ist es fast schwarz. In kaltem Wasser ist es merklich löslich, löslicher in heissem. In kaltem, selbst verdünntem Alkohol ist es zu einer schönen, röthlich violetten Flüssigkeit löslich, aus der es sich bei freiwilliger Verdunstung als krystallinisches Pulver wieder abscheidet. Es löst sich auch in Aether und ist an der Luft unveränderlich.

2. *Wirkung des Ammoniaks auf Quercetin.*

Von der Reinheit des in Arbeit genommenen Quercetins haben sich die Verf. durch die Analyse desselben überzeugt.

Wenn man eine ammoniakalische Lösung 2 Monate bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt und dann mit Chlorwasserstoff übersättigt, so fällt unverändertes Quercetin heraus. Sättigt man aber das saure Filtrat genau mit Ammoniak, so erhält man einen oranggelben, an der Luft sehr veränderlichen flockigen Niederschlag.

Man erhält dieses Product in 12 Stunden, wenn man die zugeschmolzene Röhre auf 145°/150° erhitzt. Die Flüssigkeit ist dann dunkelbraun gefärbt und enthält einen bedeutenden Absatz des neuen Products, welches in Ammoniak wenig löslich ist. Beim Oeffnen der Röhre färbt sich die Flüssigkeit dunkler und es ist

sehr schwer, das Reactionsproduct unverändert zu erhalten. Die Verf. haben den Röhreninhalt in einen mit Kohlensäure gefüllten Destillationsapparat gebracht und in diesem durch Kohlensäure das Ammoniak verjagt. Der Rückstand wurde mit Salzsäure behandelt, welche das Oxydationsproduct ungelöst lässt, die Salzsäurelösung wurde mit Ammoniak gefällt und der Niederschlag mit all' den Vorsichtsmassregeln, welche man zur Bereitung des Indigweiss verwendet, gewaschen und getrocknet. Trotzdem konnte er nicht ganz frei von Oxydationsproduct erhalten werden. Die Verf. nennen ihn Quercetinamid, er stellt eine braune amorphe Masse dar, welche in Wasser wenig, aber in Alkohol, Aether und Salzsäure löslich ist. Aus dieser letzteren Lösung wird die Substanz durch Ammoniak gefällt, durch einen Ueberschuss des letzteren aber wieder gelöst.

Die Analysen gaben keinen sicheren Anhaltspunkt für die Zusammensetzung des Querctinamids. Dasselbe gilt für das Oxydationsproduct.

3. *Wirkung des Ammoniaks auf das Hämatin.*

Beim Erhitzen einer Lösung von Hämatin in Ammoniak während 48 Stunden in einer möglichst luftfreien, zugeschmolzenen Röhre bei 100° entfärbt sich die violette Flüssigkeit nach und nach und liefert einen fast weissen oder schwach gelben Brei. Wird die Röhre geöffnet, so findet rasche Oxydation unter violetter Färbung statt. Diese Oxydation erfolgt so rasch, dass es den Verf. nicht möglich war, ein zur Analyse geeignetes Product zu erhalten. Aber sie haben constatirt, dass das Reactionsproduct Stickstoff in anderer Form; denn als Ammoniak enthält. Das von ihnen sogenannte Hämatinamid ist vollkommen farblos, sehr wenig löslich im Wasser, löslich in Alkohol und Aether und in Salzsäure. Aus der letzteren Lösung wird es durch Ammoniak in weissen Flocken gefällt. Der Körper verhalte sich mit einem Wort wie eine organische Base.

Ueber die Darstellung von Propyljodür aus Glycerin

von Privatdocent *Erlenmeyer.*

In einer früheren Mittheilung erwähnte ich, das man bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Glycerin hauptsächlich Propyljodür und nur wenig Allyljodür erhält, wenn man grössere Mengen von Jodwasserstoff verwendet. Um eine grössere Quantität von Propyljodür darzustellen, verfuhr ich in folgender Weise. In einer Retorte, deren schief aufwärts stehender Hals durch ein weites, stumpfwinkelig gebogenes Glasrohr so mit einem Liebig'schen Kühler in Verbindung stand, dass nur die Jodwasserstoffsäure wieder in die Retorte zurückfliessen konnte, wurden 20 Grm. reines Glycerin mit 250 CC. Jodwasserstoff[1]) von dem Siedpunkte 125° und dem spec. Gew. 1,66 einer rasch verlaufenden Destillation unterworfen.

An das Ende des Kühlapparats fügt man am besten einen, zu einer nach unten gerichteten Spitze ausgezogenen Vorstoss an und lässt die Spitze in der Vorlage unter Wasser tauchen. Kühler und Vorlage müssen beständig möglichst kalt gehalten werden. Die Destillation verläuft ohne Stossen und ist (in ungefähr einer Stunde) beendigt, wenn sich keine ölige Tropfen mehr in der Kühlröhre zeigen. Gegen Ende der Operation geht, wenn man den in den Retortenhals ragenden Schenkel des stumpfwinkligen Rohrs nicht abkühlt, ziemlich viel Jodwasserstoff mit über. Lässt man zu viel überdestilliren, so tritt ein Punkt ein, bei welchem in der

---

1) Nachdem mein Assistent Herr Dr. Hoster die verschiedenen bekannten Darstellungsmethoden der Jodwasserstoffsäure versucht hatte, erwies sich die folgende als die empfehlenswertheste: Eine geringe Menge Jod wird in viel Wasser vertheilt und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Sobald alles Jod in Lösung gegangen und die Flüssigkeit farblos erscheint, wird darin eine neue Menge Jod aufgelöst und wieder Schwefelwasserstoff eingeleitet. Dieselbe Procedur wird so oft wiederholt, bis die Flüssigkeit am Aräometer ein spec. Gew. von ungefähr 1,3 zeigt, dann findet keine Jodwasserstoffbildung mehr statt. Man lässt die Flüssigkeit in einem verschlossenen Gefäss über Nacht klären, filtrirt sie in eine Retorte und destillirt mit in die Flüssigkeit eingesenktem Thermometer, bis dieses 125° zeigt. Die so erhaltene Jodwasserstoffsäure ist etwas braun gefärbt, aber so concentrirt, dass sie raucht.

Retorte und in dem Kühlrohr plötzlich eine bedeutende Jodabscheidung eintritt.

In der Vorlage befindet sich eine schwarz aussehende ölige Flüssigkeit unter einer dunkelbraunen wässrigen Schicht. Man trennt beide durch Abgiessen und Scheidetrichter. Die ölige Flüssigkeit wird mit einer Lösung von saurem schwefeligsauren Natron geschüttelt und erscheint, wenn alles Jod weggenommen ist, in den meisten Fällen ganz farblos, seltener schwach gelblich gefärbt.

Nach vollständigem Waschen wird sie durch eine Glashahnbürette von dem Wasser getrennt, mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet, von diesem abgegossen, mit Quecksilber geschüttelt, um das allenfalls vorhandene Allyljodür zu binden, dann im Wasserbade destillirt. Fast das ganze Product geht zwischen 89° und 91° über. Man erhält im Durchschnitt 34 bis 35 Grm. statt 37 Grm.

Den wässrigen Theil des bei der ersten Operation erhaltenen Destillats vereinigt man mit dem Rückstand in der Retorte, setzt ungefähr das doppelte Volum Wasser und etwa 50 Grm. Jod zu, leitet Schwefelwasserstoff ein und verfährt weiter wie oben in der Anmerkung angegeben ist. Von dem erhaltenen Product verwendet man 250 CC. zu einer neuen Darstellung von Propyljodür. Wir haben in dieser Weise in 8 Tagen über 1/2 Pfd. der Analyse nach vollkommen reines Propyljodür dargestellt. Ich bin mit dessen Verarbeitung zu Alkohol und weiteren Derivaten beschäftigt.

Ueber die Ueberchlorsäure

von *H. E. Roscoe.*

(Vorgetragen in der Roy. Soc. London am 12. December 1861.)

Der Verf. hat bei der Destillation von wässriger durch Abdampfen etwas concentrirten Ueberchlorsäure mit dem vierfachen Volum concentrirter Schwefelsäure verschiedene Producte erhalten. Die Destillation begann bei ungefähr 110°, es ging eine farblose bewegliche Flüssigkeit über, welche als *Ueberchlorsäure* $Cl\ H\ \Theta_4$ erkannt wurde. Das Thermometer steigt dann rasch auf 200°, das hierbei übergehende Product ist eine dicke, ölige Flüssigkeit,

welche keine einfache atomistische Zusammensetzung hat. Wenn dieselbe mit der Ueberchlorsäure gemischt wird, so bildet sich eine krystallisirte Verbindung von der Zusammensetzung $Cl\,H\,\Theta_4 + H_2\,\Theta$.

Ueberchlorsäure $Cl\,H\,\Theta_4$. Sie ist eine farblose Flüssigkeit, welche bald, sogar im Dunkeln eine gelbe Färbung annimmt. Sie wird noch nicht fest bei — 35°, ihr spec. Gew. wurde bei 15,5° = 1,782 gefunden. An feuchter Luft raucht sie. Für sich erhitzt stösst sie bei 75° Dämpfe aus und wird allmälig dunkelbraun, es entwickelt sich Chloroxyd und es destillirt eine kleine Menge einer wie Brom gefärbten explosiven Flüssigkeit über. Wenn die Erhitzung weiter getrieben wird, so explodirt der dunkelbraune Rückstand. Die Ueberchlorsäure explodirt fast mit derselben Heftigkeit wie Chlorstickstoff, wenn man sie auf Kohlen oder Aether, oder sonstige organische Substanzen träufelt. Mit Wasser zusammengebracht, verursacht sie Zischen und bedeutende Erwärmung. Auf der Haut erzeugt sie sehr bösartige Wunden.

Die Zusammensetzung $Cl\,H\,\Theta_4$ hat der Verf. durch Darstellung und Wägung von überchlorsaurem Kali und durch die Analyse des letzteren bestätigt. Ausserdem wurden noch verschiedene andere überchlorsaure Salze dargestellt und analysirt.

Das *Hydrat der Ueberchlorsäure* $Cl\,H\,\Theta_4 + H_2\,\Theta$ besteht aus langen seideglänzenden Nadeln, welche an feuchter Luft rauchen und bei 50° schmelzen. Bei dieser Temperatur wurde das spec. Gewicht der geschmolzenen Säure = 1,811 gefunden. Bei 110° findet Zerzetzung statt in Ueberchlorsäure, welche destillirt und in ein mehr Wasser enthaltendes Hydrat von öliger Consistenz, welches bei 203° übergeht. (Siehe unten.) Die Krystalle zeigen dieselben Reactionen wie die Ueberchlorsäure, aber sie wirken mit geringerer Heftigkeit ein.

Der Verf. fand noch, dass beim Abdampfen von wässriger Ueberchlorsäure solange Wasser weggeht, bis die Temperatur auf 203° gestiegen ist. Es destillirt dann eine dem Vitriolöl gleichende Flüssigkeit, welche 72,3% $Cl\,H\,\Theta_4$ enthält, unzersetzt über. Der Zusammensetzung $Cl\,H\,\Theta_4 + 2\,H_2\,\Theta$ entsprechen 73,6 Proc. $Cl\,H\,\Theta_4$.

Ueber die Fällbarkeit des Zinnes durch Blei und über die Auflöslichkeit des mit Zinn legirten Bleies durch Essigsäure

von Dr. *A. Pleischl.*

In den neuesten Lehr- und Handbüchern der Chemie findet man angegeben, „dass das Blei aus seinen wässrigen Lösungen durch Zinn metallisch in Dentriten gefällt werde“ und Proust (Gehlens allgem. Journ. der Chemie III. 146) behauptet, „dass das Blei, welches sonst in Essig leicht auflöslich ist, in Verbindung mit Zinn gar nicht aufgelöst werde.“

Diese beiden Behauptungen verdienen wohl einer näheren Prüfung, zumal da sie noch gegenwärtig für richtig gehalten werden (vgl. Regnault-Strecker, Lehrbuch 1858. I : 30)[1]) und weil sie einen Gegenstand betreffen, der für die öffentliche Gesundheitspflege von Wichtigkeit ist.

Der Verf. hat eine Reihe von Versuchen angestellt, welche unzweifelhaft darthun, dass Blei durch Zinn nicht ausgeschieden wird. Er hat metallisches Zinn mit concentrirten und verdünnten Lösungen von essigsaurem Blei bei verschiedener Temperatur lange Zeit in Berührung gelassen, aber niemals konnte in der Lösung Zinn nachgewiesen werden und das angewendete Zinn zeigte sich in allen Fällen vollkommen blank. Wie das essigsaure Blei, so verhält sich auch das salpetersaure Salz.

Als der Verf. im Gegentheil Zinnoxydulsalzlösungen mit Blei in Berührung brachte, wurde das letztere Metall in reichlicher Menge gelöst und Zinn dafür ausgeschieden.

Der Verf. hat sich ferner überzeugt, dass aus Legirungen von Zinn mit Blei neben dem Zinn immer Blei durch Essig aufgelöst wird[2]), mag die Menge des Bleis grösser oder geringer sein. Freilich wohl wird um so mehr Blei gelöst, je mehr dasselbe in der Legirung vorwaltet.

Er macht schliesslich ganz besonders auf die Nachtheile aufmerksam, welche aus dem Gebrauch von mit Blei legirten Ess- und Trinkgeschirren erwachsen können.

---

1) Vgl. auch Gmelin, Handbuch 5. Aufl. III. 107. E.

2) Nach den obigen Mittheilungen des Verf. sollte man denken, dass nur Blei und kein Zinn gelöst würde. E.

Ueber Darstellung und Constitution der krystallisirbaren Säure im Harze von Pinus Abies

von *Richard L. Maly.*

Wiener Acad. Ber. M. Nw. Cl. XLIV 121 (1861).

Die Harze der Coniferen waren mehrfach Gegenstand chemischer Untersuchung, da ihre Bedeutung für den Pflanzenorganismus einerseits, und ihre Verwendung andererseits hiezu reichliches Interesse boten.

Das Colofonium war in der Regel der Ausgangspunkt für die Darstellung eines krystallisirten Productes, der Sylvinsäure, die nach den bislang vorliegenden Untersuchungen einen wesentlichen Bestandtheil des Harzes von *Pinus Abies* ausmacht

Die erste Nachricht darüber giebt Baup[1]), nach welchem dieselbe sich ebensowohl mit Säuren als mit Alkalien verbinden soll. Erst Unverdorben[2]) lehrte genauer ihre Darstellung und verbreitete sich weiter über ihre Salze, von denen er im Anschlusse an die der amorphen Pininsäure viele beschreibt.

Später sind von Hess[3]), Trommsdorf[4]) und Rose[5]) einige weitere Untersuchungen darüber mitgetheilt worden.

Unverdorben stellte seine Sylvinsäure dar, indem er gepulvertes Colofonium mit 64procentigem Alkohol digerirte, abgoss, den ungelöst gebliebenen Theil in heissem stärkeren Alkohol aufnahm und zum Krystallisiren brachte.

Trommsdorf hatte diese Darstellung etwas abgeändert und auf Grundlage von Analysen und Aequivalentbestimmungen die Zusammensetzung durch die Formel $C_{40}H_{30}O_4$ ausgedrückt.

Rose hat um dieselbe Zeit, so wie 6 Jahre später in einer grösseren Untersuchung über die Harze auch mehreres die Sylvinsäure Betreffende veröffentlicht, wobei die von demselben ausgeführten Analysen, wie er selbst bemerkt, zum Theil bedeutend von

1) Annal. de chim. et de phys. T. XXXI, 108.

2) Annal. der Chemie und Physik. Bd. XI, 27. 230. 393.

3) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. XXIX, 135.

4) Daselbst. Bd. XIII, 169.

5) Daselbst Bd. XIII, 184 und Poggend. Annal. Bd. LIII, 365.

einander abweichen, und nur zwei von acht Analysen stimmen einigermassen mit der von Trommsdorf angenommenen Zusammensetzung, sonst zeigen sie einen für die obige Formel C_{40} $H_{30}O_4$ weit zu geringen Kohlenstoffgehalt, so dass sich Rose enthielt, auf Grundlage dieser Analysen überhaupt eine Formel aufzustellen.

Seit dieser Zeit, die letzten Untersuchungen rühren vom Jahre 1841 her, fand der betreffende Gegenstand keinerlei weitere Beachtung; dieses so wie die wenig übereinstimmenden Angaben der genannten Autoren veranlassten den Verf. unter der Leitung des Herrn Professor Gottlieb im Laboratorium der Grazer Universität folgende Versuche anzustellen.

Erst im Laufe der Arbeit kam dem Verf. die ausführliche Untersuchung von Siewert[1]) zu Gesichte, der die oben angeführte Zusammensetzung Trommsdorf's für die Sylvinsäure bestätigte, ihr Aequivalent durch Analyse einiger Salze feststellte und die durch die bisherige Literatur in keiner Weise ersichtliche Verschiedenheit der Sylvinsäure von der in *Pinus maritima* von Laurent entdeckten Pimarsäure darthat.

Da die ersten Analysen von des Verf.'s krystallisirtem Colofoniumproducte wesentlich von den Resultaten Siewert's abwichen, so handelte es sich zunächst darum, die Ursachen dieser Verschiedenheit aufzufinden.

Darstellung der Säure. Gröblich zerkleinertes Colofonium wird mit 70—80 procentigem Alkohol einige Zeit digerirt, es bildet sich eine griesig aussehende Masse, von der das in Alkohol gelöste Harz entfernt wird. Diese Masse wird nun in heissem 90—92 procentigem Alkohol aufgenommen, im Plantamour'schen Trichter filtrirt und noch heiss mit Wasser vollständig ausgefällt. Nach dem Erkalten erstarrt das Ausgeschiedene zu einem noch braun gefärbten Harzkuchen, den man stehen lässt, wobei noch Alkohol und Wasser abdampfen und nach acht Tagen bis drei Wochen ist derselbe in eine Masse von kleinen Krystallen umgewandelt, die in

---

1) Zeitschrift für die gesammten Naturwissenschaften von Giebel und Heintz. Bd. XIV.

braunes Harz eingelagert sind, das noch mehr oder weniger weich ist, und von kaltem Alkohol sehr leicht und reichlich aufgenommen wird, während die Kryställchen demselben widerstehen. Letztere bleiben dabei als eine weisse Krystallmasse zurück, die von anhängender Mutterlauge durch Pressen zwischen Fliesspapier befreit wird. Das Auswaschen mit Alkohol bewerkstelligt man am besten in einem Trichter, der zeitweilig unten verschlossen wird, worauf man abfliessen lässt und neuen Alkohol aufgiesst.

Eigenschaften. Unter dem Mikroskope stellt das so erhaltene Product unregelmässige glashelle Bruchstücke von Krystallen dar. Durch Umkrystallisiren, das nach der Angabe Trommsdorf's durch Trüben der heissen alkoholischen Lösung mit Wasser leicht gelingt, erhält man es vollkommen weiss in etwas grösseren Krystallen. Solche stellten dann in der Regel spitze ovale Blättchen dar, wie sie bei den Mineralogen unter dem Namen „Weberschiffchen" bekannt sind.

Die Substanz reagirte sauer, war also eine Harzsäure, löste sich ausser in Alkohol noch in Aether, Methylalkohol, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Ammoniak gab damit eine Gallerte, Kali und Natronlauge nahmen sie in der Wärme auf, doch krystallisirten diese Lösungen eben so wenig, als eine durch Eintragen von trockenem kohlensauren Kali in eine heisse alkoholische Harzlösung und Filtration erhaltene Flüssigkeit. Sie gaben immer nur amorph eintrocknende Massen im Gegensatze zur Säure Siewerts's, deren Kaliverbindung deutlich krystallisirte. Die trockenen Alkaliverbindungen waren in Wasser löslich, eben so in Weingeist. Die wässrige Auflösung wurde gefällt mit

salpetersaurem Quecksilberoxydul . . weiss,
„ Kobaltoxydul . . . pfirsischblüthroth,
schwefelsaurem Kupferoxyd . . . . blaugrün.

Sämmtliche Niederschläge waren voluminös und blieben beim Kochen unverändert.

Der Schmelzpunkt der Säure wurde bei 165° C. gefunden.

Bei der Analyse wurden folgende Resultate erhalten:

	Gefunden.			Berechnet.		Siewert's Säure.	
	1.	2.	3.				
C	78.69	78.66	78.53	44	78.57	40	79.47
H	10.00	9.77	9.75	32	9.52	30	9.94
O	—	—	—	5	11.91	4	10.59
					100.00		100.00

Die gefundene Formel zeigt eine unpaare Anzahl von Sauerstoffatomen; allein es könne keine andere Formel berechnet werden, und andererseits sei gerade bei einigen besser gekannten krystallisirten Harzen (Jalappinsäure, Scamonsäure) ebenfalls eine ungrade Anzahl von Sauerstoffäquivalenten gefunden worden. Der Verf. verweist ferner auf einen jüngst entdeckten Körper, der bei wiederholt bestimmten Analysen und Dampfdichten und bei einer unpaaren Anzahl von Sauerstoffatomen doch vier Volumen Dampf entspricht. Es ist dies das Cajeputenmonohydrat [1]).

Silberverbindung. Die Aequivalentbestimmungen aus dem Silbersalze zeigen noch deutlicher die Verschiedenheit von der Säure Siewert's.

Die Harzsäure wurde in Alkohol gelöst, welcher sie besonders beim Erwärmen reichlich aufnimmt und mit einer alkoholischen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd versetzt, wobei keine Fällung eintrat, sogleich aber, wenn nur ein Tropfen Ammoniak hinzugefügt wurde. Das harzsaure Silberoxyd war pulverig, bei reinem Materiale blendend weiss, in überschüssigem Ammoniak und Aether sehr leicht löslich, wenig in Alkohol. Von durchweg verschiedenen Darstellungen herrührende Silberverbindungen gaben:

	1.	2.	3.	4.	5.	Mittel.
AgO	25.71	26.03	26.04	26.06	26.32	26.03
Säure	74.29	73.97	73.96	73.94	73.68	73.97
	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Die Rechnung verlangt, wenn in der Säure ein Aequivalent Wasserstoff durch ein Aequivalent Silber ersetzt wird, für

	$C_{44}H_{31}AgO_5$	$C_{40}H_{29}AgO_4$
AgO	26.17	28.86
Säure	73.83	71.44
	100.00	100.00

1) Vgl. diese Ztschr. IV. 405.

Ausserdem wurden noch in einem Silbersalze sämmtliche Bestandtheile bestimmt:

Auf 100 Theile bezogen:

	Berechnet.	Gefunden.
44 Aeq. C	59.81	59.51
31 Aeq. H	6.99	7.39
1 Aeq. Ag	24.37	24.08
5 Aeq. O	9.03	9.07
	100.00	100.00

Der Unterschied, der sich aus den früheren Analysen von Trommsdorf und Rose, aus denen $C_{40}H_{30}O_4$ berechnet wurde, und den seinigen ergiebt, erklärt der Verf. einfach daraus, dass denselben noch das alte Kohlenstoffäquivalent 6.11 zu Grunde gelegt wurde. Er hat die Analysen von Trommsdorf umgerechnet und sie stimmen recht gut mit seinen Resultaten überein. Dasselbe gilt von den beiden Analysen Rose's, welche den grössten Kohlenstoffgehalt zeigen, und die man daher als den reinsten Substanzen entnommen ansehen kann.

	$C_{40}H_{30}O_4$ verlangt:	$C_{44}H_{32}O_5$ verlangt:	Trommsdorf's Analysen umgerechnet: 1.	2.	Rose's Analysen umgerechnet: 1.	1.
C	79.47	78.57	78.21	78.54	77.85	78.53
H	9.94	9.52	9.81	9.78	9.95	9.97
O	10.59	11.91	11.98	11.68	12.20	11.50
	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Eine Partie von mit kaltem Alkohol ausgelaugtem und in heissem Alkohol wie oben aufgenommenen Colofonium wurde statt mit Wasser nach dem Vorgange Siewert's mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt, wobei es krystallinisch erhärtete. Als es nun mit kaltem Wasser ausgewaschen und umkrystallisirt wurde, erhielt man ein dem obigen sehr ähnliches Product, dessen Analyse folgende Werthe ergab:

In 100 Theilen:

	Gefunden.		Berechnet.
C	79.12	40	79.47
H	10.08	30	9.94
O	—	4	10.59
			100.00

Die Siberverbindung wurde wie oben angegeben dargestellt, und das daraus bestimmte Aequivalent entsprach der gefundenen Zusammensetzung der Säure.

Es war also durch die Einwirkung der Schwefelsäure das Product $C_{40}H_{30}O_4$ die Sylvinsäure entstanden, woraus hervorgeht, dass diese kein in dem natürlichen Harze selbst vorkommendes Pflanzenproduct ist, welche Rolle für das Harz von *Pinus Abies* der Säure $C_{44}H_{32}O_5$ zukommt, sondern ein Derivat dieser letzteren. Der Verf. nennt das Originalproduct Abietinsäure zum Unterschiede von der Sylvinsäure, welcher Namen nach wie vor den Körper $C_{40}H_{30}O_4$ bezeichnet.

Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Abietinsäure.

Reine Abietinsäure wurde in hochprocentigem Alkohol gelöst und getrocknetes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Die Flüssigkeit erwärmte sich etwas im Laufe der Operation und färbte sich allmälig braun, während sich ein krystallinischer Niederschlag aus der Flüssigkeit absetzte. Die beiden Körper liessen sich durch Filtration gut trennen.

a) Krystallisirter Körper. Er wurde zwischen Papier abgepresst, aus Alkohol, der ihn leicht aufnahm, mehreremale umkrystallisirt, wodurch er weiss wurde. Er hatte das Aussehen der ursprünglichen Säure, war aber, wie die Analysen und die Aequivalentbestimmungen zeigen, Sylvinsäure, die demnach hier durch Einwirkung einer starken Mineralsäure, der Salzsäure, in gleicher Weise wie oben bei der Behandlung mit Schwefelsäure entstanden war.

b) Lösung. Die von vorigem Niederschlag abfiltrirte chloräthylhaltige Flüssigkeit war braun gefärbt und stiess reichlich Salzsäuredämpfe aus. In Wasser gegossen zersetzte sie sich unter Abscheidung eines weissen flockigen Niederschlages, der über der sauren Flüssigkeit lagerte. Filtrirt und gepresst zwischen Fliesspapier bildet er ein weisses Pulver. Er war unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, reagirte sauer, konnte daher der Aether der Harzsäure nicht sein, sondern erwies sich als eine neue Säure, die neben der Sylvinsäure entstanden war. Der Verf.

nennt sie nach einer bei den Harzen gebräuchlichen Nomenclatur Sylvinolsäure.

Sie war unkrystallinisch, sowohl die weingeistigen als ätherischen Lösungen liessen nur eine pechartige Masse zurück.

Dadurch ist sie namentlich von der Abietin- und Sylvinsäure verschieden, die wenn sie rein sind, ein grosses Vermögen haben zu krystallisiren. Aus der alkoholischen Lösung wird sie durch Wasser ausgefällt. Der Schmelzpunkt wurde bei etwa 130 Grad gefunden, wobei indess auch schon Zersetzung eintrat.

Die Analyse ergab in 100 Theilen:

	Gefunden.				Berechnet.	
	1.	2.	3.	Mittel		
C	—	74.73	74.37	74.55	50	75.00
H	9.35	9.35	9.02	9.24	36	9.00
O	—	—	—	—	8	16.00
						100.00

Das sylvinolsaure Kali und Natron sind unkrystallinisch in Wasser und Weingeist löslich. Die wässrigen Lösungen opalisiren und werden durch Mineralsäuren gefällt.

Sylvinolsaurer Kalk. Durch Fällen der alkoholischen Lösung der Säure mit einer solchen von Chlorcalcium und überschüssigem Ammoniak dargestellt ist ein flockig voluminöser Körper, der sich in Alkohol zum Theil auflöst.

0.1600 Grm. der Calciumverbindung gaben 0.0398 Grm. $CaOSO_3$ oder 0.016388 Grm. CaO. In Hundert macht dies 10.24%, etwas zu wenig gegen die Berechnung (12.78 %), was wohl daher kommen mag, dass der Körper zu wenig lang über Schwefelsäure stand. Nach diesem Versuche, mit dem auch die Analyse der Silberverbindung übereinstimmt, ist die Sylvinolsäure zweibasisch und dem Kalksalze entspricht die Bezeichnung $C_{50}H_{34}Ca_2O_8$.

Sylvinolsaures Silberoxyd $C_{56}H_{34}Ag_2O_8$ ist ein weisser pulverförmiger, sehr leicht im Sonnenlichte sich roth färbender Körper, der aus der neutralen alkoholischen Lösung der Säure durch salpetersaures Silberoxyd gefällt wird. Ist bei Gegenwart von freiem Ammoniak sehr leicht, in Alkohol kaum löslich.

In Hundert wurden gefunden:

	Gefunden.	Berechnet.
Ag O	37.04	37.70
Säure	62.96	62.30
	100.00	100.00

Wenn der Versuch in der Weise angestellt wurde, dass man in die kochende alkoholische Lösung Salzsäuregas einleitete und für gehörige Condensation des abdestillirenden Alkohols sorgte, so blieb die Lösung zwar klar, aber schon während des Erkaltens schied sich die Sylvinsäure ab. Es war somit das Endresultat dasselbe.

In welcher Weise bei diesem merkwürdigen Vorgange die Salzsäure wirkt, vermag der Verf. nicht anzugeben. Jedenfalls ist die Reaction keine reine, da ausser dem braunen Farbstoffe, von welchem die sich abscheidende Sylvinsäure durch Umkrystallisiren erst gereinigt werden musste, sich in der von der Sylvinolsäure abfiltrirten salzsauren Flüssigkeit noch eine kleine Menge eines ölartigen Körpers von eigenthümlichem Geruche vorfand, der bei der Destillation übergegangen war, aber in keiner Weise zu einer Untersuchung ausreichte.

Einwirkung von Chlorgas.

Dichlorabietinsäure. Trockenes Chlorgas wurde bei gewöhnlicher Temperatur über Abietinsäure geleitet, wobei dieselbe ihr Aussehen nicht veränderte, jedoch durch die entweichenden Nebel des Chlorwasserstoffgases und die Gewichtsvermehrung eine Substitution von Chlor zu erkennen gab.

0.5093 Grm. Abietinsäure gaben auf einem Porzellanschiffchen in den Chlorstrom gebracht, bis keine Zunahme mehr erfolgte, 0.5813 Grm. Die Gewichtsvermehrung betrug nach diesem Versuche 14.13 %; es wären also 2 Aequivalente Chlor an die Stelle von 2 Aequivalenten Wasserstoff getreten, wofür die Theorie eine Zunahme von 13.40 % verlangt.

Eine Chlorbestimmung aus dem erhaltenen Producte gab ein entsprechendes Resultat für 100 Theile 16.92 % Chlor,
berechnet wurden 17.58 „ „

Auf die Gewichtszunahme und Chlorbestimmung hin schien eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung überflüssig.

Die äusseren Eigenschaften des Chlorsubstitutionsproductes sind von denen der ursprünglichen Säure wenig verschieden. Sie ist weiss oder etwas gelblich, reagirt sauer, ist in Aether leicht, in Alkohol etwas schwieriger löslich als ihre Originalsubstanz. Sie schmilzt bei 124° C. unter Entwicklung eines stechenden Dampfes. In heisser verdünnter Natronlauge löst sie sich, aber schwieriger als die nicht gechlorte Säure und kann daraus durch Mineralsäure unverändert ausgefällt werden.

Dichlorabietinsaures Natron. Ein Theil der Säure wurde in heissem Alkohol gelöst, trockenes kohlensaures Natron eingetragen, von welchem sich ein Theil löste. Die vom übrigen abfiltrirte, alkalisch reagirende Flüssigkeit lieferte beim Abdampfen nur eine spröde harzartige Masse, die nach dem Glühen Chlornatrium zurückliess.

0.6392 Grm. Natronverbindung gaben 0.1530 Grm. schwefelsaures Natron.

Einwirkung von Schwefelsäure.

Bekanntlich sind neuestens einige Harzsäuren bei Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure in eine neue Säure und Zucker gespalten worden, so dass man sie füglich den Glucosiden einverleiben konnte. Ein dahin zielender mit Abietinsäure angestellter Versuch gab ein negatives Resultat. Es ist desshalb vielleicht möglich, dass es sich mit der Constitution der Harze, obwohl sie unter einander physiologisch nahe verwandt sind, bis zu einem gewissen Grade eben so verhält wie mit der natürlichen Gruppe der ätherischen Oele.

Der Verf. hat eine mit verdünnter Schwefelsäure versetzte alkoholische Abietinsäurelösung in einem Glasrohre eingeschmolzen, durch fünf Wochen im Wasserbade erwärmt, mit Wasser das Harz ausgefällt, die Schwefelsäure entfernt, konnte aber in der abfiltrirten Flüssigkeit keine Spur einer Reduction der Fehling'schen Lösung auffinden.

Concentrirte Schwefelsäure löst die Abietinsäure, wenn sie damit zusammengerieben wird, leicht und mit rothbrauner Farbe auf. Wird die so entstandene Lösung unmittelbar darauf in Wasser gegossen, so scheidet sich die unveränderte Harzsäure in Flocken ab. Bleibt die rothe Flüssigkeit aber 24 Stunden stehen oder wird sie schwach erwärmt, so bemerkt man namentlich in letzterem Falle Entwicklung von schwefeliger Säure, und wird sie nun unter fleissigem Umrühren in Wasser geträufelt, so ist das Product meist schwach röthlich gefärbt und enthält, wie die qualitative Analyse zeigte, Schwefelsäure.

Der so dargestellte Körper liess sich leicht abfiltriren, er wurde mit Wasser gewaschen, bis dieses keine Spur einer sauren Reaction mehr zeigte, zwischen Papier abgepresst und zur weiteren Trocknung in's Wasserbad gestellt. Jedoch schon nach kurzer Zeit war trotz der mässigen Wärme von etwa 80° eine Zersetzung eingetreten und ein harzartiger in Alkohol löslicher Körper schwamm über einer stark sauer reagirenden Flüssigkeit, in der sich deutlich Schwefelsäure nachweissen liess. Wird der abgepresste Körper aber bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure im Exsiccator stehen gelassen, so gelingt das Trocknen leicht.

Er ist dann weiss bis gelblich in Alkohol wenig, sehr leicht in Alkohol-Aether mit purpurvioletter Farbe löslich, die nach einigem Stehen durch grün in braun übergeht. Unter 100° schon erweicht er und färbt sich schwarz. Seine Lösung reagirt sauer, die Verbindungen mit Alkalien krystallisiren nicht. Die Barytverbindung ist in Alkohol unlöslich.

Bei der mit chromsaurem Bleioxyd und Sauerstoff unternommenen Analyse wurden gefunden in 100 Theilen

	1.	2.
C	76.07	75.71
H	—	9.31

Dies entspricht annähernd einer Verbindung, die auf ein Aequivalent Silvinsäure ein Aequivalent Schwefelsäure enthält.

Der Aether der Abietinsäure konnte bis jetzt nicht in grösserer Menge erhalten werden.

Ueber die Einwirkung der Schwefelsäure auf Kaliumeisencyanür.

H. Aschoff (Arch. Pharm. CLVI 257) theilt in diesem Betreff einige interessante, die bisher bekannten Thatsachen vervollständigende Versuchsresultate mit.

Wenn man zu einer concentrirten Lösung von gelbem Blutlaugensalz unter möglichster Vermeidung der Erhitzung so viel Schwefelsäure von 1,845 spec. Gew. zufügt, dass gerade saures schwefelsaures Kali gebildet werden kann, so findet vollständige Zersetzung statt ohne dass Blausäuregeruch auftritt. Es bildet sich Ferrocyanwasserstoff, welcher durch Alkohol von dem schwefelsauren Kali getrennt werden kann. Der Verf. hat nach der Methode von Posselt [1]) reinen Ferrocyanwasserstoff dargestellt, und das Verhalten desselben beim Kochen seiner Lösung näher studirt Posselt giebt nun an, dass Blausäure entweiche und weisses Eisencyanür abgeschieden werde. Carius und Reimann [2]) sprechen die Vermuthung aus, dass der hier entstehende weisse Niederschlag die Zusammensetzung $Cy_6\ Fe_2\left\{\begin{matrix}Fe_2\\H_2\end{matrix}\right.$ habe.

Der Verf. hat sich durch eine Reihe von Versuchen überzeugt, dass der gebildete weisse Körper die Zusammensetzung Fe Cy hat [3]).

Der Verf. hat sich ebenfalls überzeugt, dass der weisse Rückstand von der Blausäuredarstellung die von Mitscherlich, Geiger, Williamson und Andern angegebene Zusammensetzung $Cfy\left\{\begin{matrix}Fe\\K\end{matrix}\right.$ hat. Er erhielt bei der Darstellung der Blausäure aus gelbem Blutlaugensalze mit Schwefelsäure immer die Hälfte des mit dem Salz enthaltenen Cyans als Blausäure.

Wenn nun nach des Verf. Versuch das Blutlaugensalz in der

1) Ann. Chem. Pharm. XLII. 162.

2) Id. id. CXIII. 39.

3) Es wäre jedenfalls sehr interessant gewesen, wenn der Verf. versucht hätte, ob sich nicht aus diesem weissen Körper durch Schwefelsäure Ferrocyanwasserstoff abscheiden lasse. Er ist wahrscheinlich Ferrocyaneisen $Cfy\ Fe_2$, Eisencyanür kann er nicht sein, da dieses einen braunen Niederschlag darstellt. E.

Kälte vollkommen unter Abscheidung von Ferrocyanwasserstoff durch Schwefelräure zerlegt wird, so muss jedenfalls bei der Blausäuredarstellung die anfangs gebildete Ferrocyanwasserstoffsäure wieder Kalium aufnehmen. Der Verf. destillirte eine Lösung von reinem Ferrocyanwasserstoff sowohl mit neutralem als mit saurem schwefelsauren Kali. Es entstand ein grünlich weisser Niederschlag, welcher vollkommen ausgewaschen wurde. Unter dem Mikroskop zeigte er sich aus kleinen völlig farblosen und durchsichtigen quadratischen Krystallen bestehend und lieferte bei der Analyse Zahlen, die der Zusammensetzung des Blausäurerückstandes entsprechen. Bei Anwendung von neutralem Sulfat war ebenfalls freie Schwefelsäure im Filtrat vom Niederschlag.

Schwefelsaures Natron und schwefelsaures Ammoniak verhalten sich nach des Verf. Versuchen ganz dem Kalisalz analog gegen Ferrocyanwasserstoff, es bilden sich ebenfalls krystallinische Niederschläge von entsprechender Zusammensetzung. Die alkalischen Erdsalze verhalten sich ähnlich, aber die vollständige Zersetzung geht nicht so leicht von Statten, es mischt sich leicht etwas von der amorphen weissen Verbindung bei, welche bei dem Kochen einer Lösung von Ferrocyanwasserstoff für sich entsteht.

Der Verf. bemerkt schliesslich, dass der Niederschlag, welcher von Kaliumeisencyanür in einer Lösung von Eisenvitriol erzeugt wird, nicht identisch mit dem Blausäurerückstand sei. Er glaubt aus einem Versuch, bei welchem 10 Aeq. Eisenvitriol mit 8 ($Cfy K_2$) in Wechselwirkung traten und von keinem der beiden Salze etwas in Lösung blieb, schliessen zu können, dass der Niederschlag auf 24 Cy 18 Fe und 6 K enthalte,

(also die Formel 8 $Cfy \left\{ \begin{matrix} K_6 \\ Fe_{18} \end{matrix} \right.$ oder 4 $Cfy \left\{ \begin{matrix} K_3 \\ Fe_9 \end{matrix} \right.$ entsprechend zusammengesetzt wäre). „Die Quantität jedes einzelnen Salzes kann indessen noch um so viel vermehrt werden, dass diese Zunahme einem halben Atom entspricht, ohne dass im Filtrat eines derselben nachzuweisen wäre."

Herrmann Aschoff, **Verhalten des Wasserstoffhyperoxyds zu andern höher oxydirten Körpern.**

(Arch. Pharm. CLV, 129.)

Der Verf. hat die Vermuthung, welche Schönbein [1]) in diesem Betreff ausspricht, dass nämlich „der bei allen gegenseitigen Katalysen entbundene Sauerstoff zur Hälfte aus dem Wasserstoff-Hyperoxyd, zur Hälfte aus der andern höheren Oxydationsstufe, der Uebermangansäure, dem Bleihyperoxyd etc. stamme", durch eine Reihe von Versuchen bestätigt gefunden. Wenn z. B. Uebermangansäure und Wasserstoffhyperoxyd auf einander wirken, so entwickeln sich 10 Aeq. Sauerstoff, 5 davon aus Wasserstoffhyperoxyd und die andern 5 aus der Uebermangansäure.

A. hat die Zusammensetzung der blauen Flüssigkeit, welche man durch Zusammenbringen von Chromsäure mit ätherischer Lösung von Wasserstoffhyperoxyd erhält, untersucht und Resultate erhalten, welche für ein gleiches Aeq.-Verhältniss von Chrom und Sauerstoff sprechen, wie in der Uebermangansäure Mangan und Sauerstoff verbunden angenommen werden. Der Verf. schreibt jene Verbindung, die man bisher schon als Ueberchromsäure betrachtet hat Cr_2 O_7.

Mich. Pettenkofer, **Beiträge zur Darstellung des aetherischen Bittermandelöls und eines gleichmässigen Bittermandelwassers.**

(N. Rep. Pharm. X. 337.)

Der Verf. hat sich bei der Darstellung von Bittermandelöl überzeugt, dass die Ausbeute desselben, wenn man die ausgepressten und gestossenen Bittermandeln mit Wasser destillirt, sehr wechselnd ist. Sie schwankte zwischen 2 und 6 Drachmen, wenn für jede Operation 48 Unzen derselben Bittermandelkuchen verwendet wurden.

Der Verf. legte sich die Frage vor, was in den Fällen geringerer Ausbeute aus dem Amygdalin geworden sei und überzeugte sich, dass es unzersetzt in dem Destillationsrückstand ent-

1) J. pr. Chem. LXXVII. 186.

halten war. Es konnten in der Colatur von dem Rückstand noch entsprechende erhebliche Mengen an Bittermandelöl erzeugt werden, wenn man dieselbe mit einer Süssmandelemulsion versetzte. Er hat demzufolge eine Reihe von vergleichenden Versuchen zur Prüfung der in verschiedenen Pharmacopöen angegebenen Vorschriften zur Bereitung des Bittermandelwassers angestellt, deren Resultate sich dahin vereinigen lassen, dass die erhaltenen Mengen von Blausäure und Bittermandelöl in einer und derselben nach den betreffenden Vorschriften zu erzielenden Quantität von Destillat sehr schwankend und gewöhnlich geringer sind, als man von dem Gehalt der verwendeten Bittermandelmenge an Amygdalin erwarten sollte.

Sein Streben ging desshalb dahin, eine Methode ausfindig zu machen, nach welcher das gehaltreichste Bittermandelwasser mit Sicherheit in allen Fällen dargestellt werden kann. Auf seine Erfahrung gestützt, giebt er die folgende Vorschrift:

Man trägt die gut gepressten Bittermandeln bis auf einen geringen Theil nach und nach in kochend heisses Wasser ein und lässt längere Zeit damit in Berührung, lässt dann erkalten und setzt auf je 11 Unzen der zum Auskochen verwendeten Bittermandeln einen kalt bereiteten Aufguss von je 1 Unze der zurückgehaltenen Mandelkleien hinzu, lässt 6 bis 12 Stunden stehen und destillirt hierauf.

Durch Eintragen der Bittermandeln in siedendes Wasser wird sämmtliches darin enthaltene Emulsin so umgewandelt, das es nicht mehr auf das Amygdalin zersetzend einzuwirken vermag. Das letztere wird aber durch das siedende Wasser vollständig aus der Zellsubstanz ausgezogen. Die geringe Menge der in dem zugesetzten kalt bereiteten Mandelbrei enthaltenen unveränderten Emulsin wirkt dann auf das Amygdalin derart ein, dass dieses nach des Verf. Versicherung bis zum Beginn der Destillation vollständig zersetzt ist. Im Destillat erhält man dann alles entstandene Bittermandelöl und die demselben entsprechende Blausäuremenge.

Der Verf. findet in seinem Verfahren noch den Vortheil, dass das in den Mandeln enthaltene Albumin coagulirt und so die darauf folgende Destillation ganz ruhig ohne das bekannte Steigen und

Aufspritzen des Breies von Statten geht. Ebenso werde das Anbrennen des Mandelbreies bei der Destillation über freiem Feuer vermieden [1]).

Bezüglich des Auspressens der Bittermandeln hat der Verf. gefunden, dass eine vorherige Erwärmung der zu pressenden Kleien und der Pressplatten auf 40 bis 50° R. nicht allein keinen Nachtheil für die Ausbeute an Bittermandelöl und Blausäure habe, sondern sogar den Vortheil mit sich führe, dass das fette Oel leichter abfliesse und ein haltbareres Product darstelle, als bei kalter Pressung. Dasselbe zeige, wenn die Bittermandeln vollkommen trocken in Anwendung kommen, nicht den geringsten Geruch oder Geschmack nach Bittermandelöl.

Der Verf. bespricht auch die Bestimmungsmethode der Blausäure in dem fertigen Bittermandelwasser. Er fand dass bei Anwendung von Ammoniak, wie es vor dem Zusatz von Silbersalz und Salpetersäure von den meisten Pharmacopöen vorgeschrieben wird, mit demselben Bittermandelwasser verschiedene Resultate erhalten werden. Er empfiehlt desshalb die von Liebig angegebene Methode als die sicherste und zugleich einfachste: 500 Gran Bittermandelwasser werden mit etwas Aetzkalilauge und 1 bis 2 Gran Kochsalz versetzt und hierauf eine Silberlösung, welche in $12^1/_2$ Unzen Flüssigkeit 63 Gran geschmolzenes reines salpetersaures Silber enthält, so lange zugetröpfelt, bis eine bleibende weisse Färbung entsteht. 300 Gran der zugetröpfelten Silberlösung entsprechen 1 Gran wasserfreier Blausäure.

---

1) Der Verf. giebt auch noch eine Receptformel für ein Ersatzmittel des Bittermandelwassers:

Rp. Farin. amygdal. drj ingere in aq. bull. coque per $^1/_4$ hor. ad colat. Unc. IV, post refrigerat adde Syr. emuls. drvj.

Die Umsetzung des gelösten Amygdalins durch das Emulsin des Syrups beginne rasch und sei in 10 bis 15 Minuten vollendet. Der Mandelsyrup müsse zu diesem Behufe kalt oder nur bei einer 60° R. nicht übersteigenden Temperatur dargestellt sein. Er hat 3 derartige Mixturen auf ihren Blausäuregehalt untersucht und sehr nahe übereinstimmende Mengen gefunden: nahezu soviel, als in $^1/_2$ Unzen Aq. amygdal amar. Pharm. bavar. enthalten sein soll.

Das Trübwerden des Bittermandelwassers, dem häufig ein harzartiger Absatz folgt, schreibt der Verf. der Gegenwart einer eigenthümlichen Säure zu, welché sich nach seiner Ansicht bei länger andauernder Maceration des Mandelbreies neben Blausäure bildet. Wenn man 12 Unzen Bittermandelwasser, 6 Tropfen offic. Acid. sulfur. dil. zusetzt, so soll das Trübwerden unterbleiben.

Ein Zusatz von Weingeist, wie ihn manche Pharmacopöen vorschreiben, verhindert ebenfalls das Trübwerden. Der Verf. hat sich jedoch überzeugt, dass der Blausäuregehalt beim Trübwerden des Bittermandelwassers unvermindert bleibt.

Miscellen.

Reines Silber stellt Lazar Berlandt dar, indem er kupferhaltiges Silber mit Salpetersäure behandelt, die erhaltene Lösung zur Trockne verdampft, 1 Unze von dem erhaltenen Salze in 5 Unzen Wasser löst, filtrirt und das Filtrat mit einer Lösung von $5^1/_2$ Unzen Eisenvitriol in $8^1/_2$ Unzen Wasser vermischt und gut umrührt. Das ausgeschiedene Silber wird, von der klaren Lösung durch Abgiessen getrennt, anfangs mit salzsäurehaltigem, später mit reinem destillirten Wasser gewaschen. Das so erhaltene metallische Silber sei chemisch rein.

(Arch. Pharm CV. 279.)

Mannit hat *Dr. Witting* sen. aus frischen Wurzeln der Scorzonera hispanica L. dargestellt. (ibid. CV. 286.)

Atropin liefert nach *Ludwig*, wenn man es mit saurem chromsauren Kali und Schwefelsäure erhitzt Benzoësäure, welche sublimirt. Der Rückstand soll beim Uebergiessen mit Kalilauge den Geruch der Häringslacke zeigen.

(ibid. CVII. 129.)

Absynthin nennen *Ludwig* und *Kromayer* eine neutrale bittere Substanz, welche sie aus dem wässrigen Auszug von Artemisia abynthium L. durch Fällen derselben mit Bleiessig, Zersetzen des Filtrats mit Schwefelwasserstoff und Abdampfen des hierbei resultirenden Filtrats als eine anfangs dickflüssige, später hart und undeutlich krystallinisch werdende Masse ererhalten haben. Aus der Analyse dieser bitteren Substanz leiten die Verf. die Formel C_{40} H_{29} O_9 ab. Ihre Zahlen stimmen aber weit besser mit C_{36} H_{26} O_8. Diese verlangt 70,6 Kohlenstoff und 8,5 Wasserstoff. Die Verf. fanden 70,47 Kohlenstoff und 8,78 Wasserstoff, die von ihnen aufgestellte Formel verlangt 70,38 Kohlenstoff und 8,50 Wasserstoff. Die Analyse würde somit einen grösseren Kohlenstoffgehalt ergeben (?), als die Formel verlangt.

(ibid. CVIII. 180.)

Bismuthum tannicum wird nach *Bikot* in Namur in folgender Weise dargestellt. 10 Th. Bismuth. nitric. werden in einer Porzellanschale mit destill. Wasser und Salpetersäure kochend gelöst, die Lösung zur Syrupsdicke verdampft und in eine Lösung von 6 Th. Tannin in 100 Th. 83 grädigem Alkohol gegossen, gehörig gemengt, auf ein Filter gebracht und solange mit Wasser gewaschen, bis dieses ohne Geschmack und Farbe abfliesst. Das schön gelbe Präparat trocknet man an der Luft oder in gelinder Wärme.

L. Podcogn bereitet es nach folgender Methode: 20 Grm. gereinigtes Wismuth werden in 40 Grm. Salpetersäure von 30°, zuletzt unter mässiger Erwärmung vollständig gelöst. Nach dem Erkalten fällt man mit Ammoniak. Der erhaltene Niederschlag wird gewaschen und noch feucht mit 60 Grm. Cremor tartari und 2000 Grm. Wasser eine Stunde unter Ersetzen des verdampfenden Wassers gekocht. Es bildet sich lösliches weinsaures Wismuthoxydkali. Man filtrirt nach dem und fällt mit einer wässrigen Tanninlösung vollständig aus und behandelt den Niederschlag wie oben. Das Salz habe die Formel $Bi\ O_3, C_{18}\ H_5\ O_9 + 9\ aq$. In 100: 37,2 Gerbsäure, 46,5 Wismuthoxyd 16,3 Wasser.

Diese ziemlich zeitraubend scheinende Methode soll doch leicht ausführbar sein und immer ein gleich zusammengesetztes Präparat liefern.

(Arch. Pharm. CVI. 111.)

Zincum tannicum soll nach *Helm* in Danzig wie folgt bereitet werden: 6 Unc. reiner Zinkvitriol werden in 4 Pfd. reinem Wasser gelöst, unter Umrühren solange mit Ammoniak versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. (Ueberschuss von Ammoniak ist sorgsam zu vermeiden.) Der entstandene Niederschlag wird so lange mit destillirtem Wasser gewaschen, bis das Filtrat nicht mehr auf Schwefelsäure reagirt. Der Niederschlag wird noch feucht in eine Porzellanschale gebracht und mit einer filtrirten Lösung von 3 Unc. und 4 Scrp. Gerbsäure in destillirtem Wasser vermischt; das Ganze wird zum Kochen erhitzt und auf ein Filter gebracht. Man hat nach dem Trocknen des Niederschlags ein gelblich weisses unlösliches Pulver von gerbsaurem Zinkoxyd. Ausbeute circa 4 Unzen.

Darstellung des Argent. nitr. crystal. geschieht nach *W. Lienau* in Eutin: Beliebige silberne Münzen oder Beschläge werden in Salpetersäure gelöst und der ziemlich concentrirten Lösung frisch bereitetes Chlorwasser zugesetzt. Die Blei, Kupfer, Eisen etc. enthaltende Flüssigkeit wird abgegossen, das Chlorsilber mit chlorhaltigem Wasser ausgewaschen. Man löst es dann in Ammoniak und stellt in die Lösung einen blanken Kupferstab. Dieser wird schwarz und die Flüssigkeit blau und von ausgeschiedenem Silber trübe. Erst wenn der Kupferstab beim Abspülen mit Wasser wieder blank erscheint, ist die Ausscheidung des Silbers vollendet. Der erhaltene Niederschlag wird mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen bis sich keine bläuliche Färbung der Flüssigkeit mehr zeigt (bis in der angesäuerten Flüs-

sigkeit durch Cyaneisenkalium keine rothe Färbung mehr bewirkt wird), dann wird in Salpetersäure gelöst und die Lösung zum Krystallisiren abgedampft.

Dove's Verfahren der Photometrie mittelst des Mikroskops In einer der Versammlungen des Vereins für Gewerbfleiss in Preussen machte Prof. Dove Mittheilung eines von ihm aufgefundenen Verfahrens der Photometrie mittelst des Mikroskops. Die bisherigen Methoden beruhen entweder auf Vergleichung von Schatten, wie die Rumford'sche, oder von hellen Linien, wie die Wheatstone'sche, welche keine genauen Resultate geben. Das Compensationsverfahren von Bunsen findet auf Farben und schwache Lichtquellen keine Anwendung, eben so wenig das von Arago auf Polarisation gegründete.

Das von dem Vortragenden angegebene Verfahren kann auf starke und schwache Lichtquellen, ebenso auf verschiedenartige, sowohl durchsichtige als undurchsichtige Körper, angewendet werden. Die mikroskopische Photographie einer Schrift auf Glas erscheint nämlich bei Betrachtung durch das Mikroskop dunkel auf hellem Grund, wenn die Beleuchtung von unten stärker als von oben, hingegen hell auf dunklem Grund, wenn die Beleuchtung von oben stärker als die von unten ist. Bei Gleichheit der Beleuchtung verschwindet die Schrift.

Zur Vergleichung verschiedener Flammen werden diese von dem Spiegel des Mikroskops entfernt, bis die gleichbleibende Beleuchtung von oben das Verschwinden der Schrift bewirkt, wodurch das Helligkeitsverhältniss aus der Entfernung sich auf die bekannte Weise ergiebt. Für durchsichtige farbige Körper, z. B. Gläser, wird die Oeffnung im Tische des Mikroskops durch diese Gläser von unten so verdeckt, bis die Compensation erhalten wird. In gleicher Weise werden undurchsichtige Körper verschiedener Farbe verglichen, indem das von ihnen unter schiefer Incidenz einfallende Licht mit dem von oben eintretenden compensirt wird.

Um die Helligkeit verschiedener Stellen eines abgeschlossenen Raumes, z. B. eines Zimmers, zu bestimmen, wird das Mikroskop, dessen Spiegel gegen den Himmel gerichtet ist, so weit von dem Fenster entfernt, bis das Gleichgewicht der oberen und unteren Beleuchtung hergestellt ist. Um die von unten eintretende Beleuchtung beliebig zu schwächen, kann man unter das Object ein Nicol'sches Prisma einsetzen und ein hinten drehbares in das Ocular. Die zu photographischen Darstellungen erforderliche Helligkeit und die Lichteffecte verschiedener Farben bei der Glasmalerei, der Zimmerdecoration u. s. w., wozu es bisher an einem Massstabe fehlte, lassen sich auf diese Weise bestimmen. Durch Experimente machte der Vortragende die überraschende Genauigkeit solcher Prüfungen anschaulich.

(Pol. Notizbl. XVII. 14.)

Ueber Monobromaethylbromür

von *F. Beilstein.*

(Bullet. soc. chim. Paris 1861. 121.)

In einer im Jahre 1859 veröffentlichten Arbeit hat der Verf. die Identität des Aethylidenchlorürs mit Monochloraethylchlorür nachzuweisen gesucht. Seitdem hat Hofmann Monobromaethylbromür dargestellt und gefunden, dass es von dem Aethylidenbromür ganz verschieden ist. Caventou hat nun kürzlich das Monobromaethylbromür untersucht und dabei das sonderbare Resultat erhalten, dass, obwohl diese Verbindung ausgesprochene Verschiedenheit von dem ihr isomeren Aethylenbromür zeigt, sie doch in gewissen Reactionen ein analoges Verhalten zeigen kann. Durch Behandlung des Monobromaethylbromürs mit essigsaurem Kali ist es Caventou gelungen, es in essigsaures Glycol überzuführen. Es schien dem Verf. interessant das Verhalten des Natriumaethylats zu Monobromaethylbromür zu beobachten, da Würtz und Frapolli auf diese Art Acetal erhalten hatten. Verf. stellte einen Versuch an.

Monobromaethylbromür wird mit Leichtigkeit von dem Natriumaethylat angegriffen. Erwärmt man ein Gemenge beider Verbindungen in einer zugeschmolzenen Röhre auf dem Wasserbade, so scheidet sich sofort Bromnatrium ab. Beim Oeffnen der Röhre bemerkt man eine kleine Spannung, erwärmt man die alkoholische Flüssigkeit, so entwickelt sich ein Gas, das mit einer grünumsäumten Flamme verbrennt. Verf. hat dieses Gas noch nicht genau untersucht, aber er ist der Ansicht, dass es Bromaethylen sei. In der zurückgebliebenen Flüssigkeit konnte er keine Spur von Acetal auffinden. Monobromaethylbromür unterscheidet sich also durch diese Reaction vollkommen von dem ihm isomeren Aethylidenbromür; aber die Reaction ist ganz analog der des Monochlor-

aethylchlorürs. Es ist sehr selten in der Chemie der Fall, dass eine gewisse Beziehung, wenn sie für Chlorverbindungen gilt, nicht auch gleichzeitig für Bromverbindungen geltend ist. Ausserdem haben wir in letzter Zeit so merkwürdige Fälle von Isomerie erfahren, dass die Identität der Chlorüre der Aldehyde und der Chlorwasserstoff-Chloraether in Zweifel gestellt wird. Die völlige Uebereinstimmung, welche Verf. in den Reactionen des Chloraethylidens mit denen des Monochloraethylchlorürs gefunden hat, würde sich leicht durch die grosse Beständigkeit dieser Verbindungen erklären lassen. In der That, diese beiden Verbindungen werden von Reagentien entweder gar nicht angegriffen, oder dadurch in $HCl + Є_2 H_3 Cl$ zerlegt. Ausserdem wissen wir, dass in der Reihe der Bromverbindungen eine weit auffallendere Annäherung statt hat, als in der Reihe der Chlorverbindungen. Caventou hat in der That gefunden, dass das Dibromaethylbromür identisch ist mit dem Bromaethylenbromür. ($Є_2 H_3 Br, Br_2$). In der Bromreihe hört also der Unterschied isomerer Körper schon bei dem zweiten Substitut auf, während in der Chlorreihe die Identität der isomeren Körper nur für das letzte Substitut $Є_2 Cl_6$ bewiesen ist.

Producte der Einwirkung von Chlor und Brom auf Holzgeist, auf Essigsäure-Methyläther, auf Citronensäure und auf citronensaure Alkalien von *S. Cloëz*.

(Bullet. soc. chim. Paris 1861. 119.)

Beim Prüfen der Producte der Einwirkung von Chlor auf Holzgeist glaubte der Verf. eine grosse Analogie zwischen ihren Eigenschaften und denen der Chlorproducte aus Citronensäure zu erkennen; indem er seine Untersuchungen weiter verfolgte, hat er sich überzeugt, dass alle diese Verbindungen identisch sind mit denen, welche durch die Einwirkung von Chlor auf Essigsäuremethyläther erhalten werden.

Die oelartige Chlorflüssigkeit, welche man aus Citronensäure erhält, wurde von Plantamour zuerst dargestellt; sie kocht bei 204°, hat ein spec. Gew. = 1,744 bei 12°. Ihre Dampfdichte fand Verf. bei 298° = 9,61. Die Berechnung verlangt 9,708 für die Formel $C_6 Cl_6 O_4$, welche vier Volumen Dampf entspricht. Diese Flüssig-

keit hat die Eigenschaften des Perchloressigsäure-Methyläthers. Mit einer Lösung von Kalihydrat zusammengebracht, entsteht Chlorkalium, trichloressigsaures und kohlensaures Kali.

Mit Ammoniakflüssigkeit entsteht daraus Trichloracetamid.

Die Bildung des Perchloressigsäure-Methylaethers durch Einwirkung von Chlor im directen Sonnenlichte auf Citronensäure, erklärt sich aus folgender Reaction:

$$C_{12}H_8O_{14} + 2\,HO + 16\,Cl = C_4Cl_3O_3, C_2Cl_3O + 6\,CO_2 + 10\,HCl$$

Indem Chlor bei zerstreutem Tageslichte auf citronensaure Salze einwirkt, bildet es die Verbindung $C_4HCl_2O_3, C_2Cl_3O = 4$ Vol. Dampf.

Es ist dies eine Flüssigkeit, welche mit dem Endproduct der Einwirkung von Chlor auf Holzgeist bei zerstreutem Tageslichte identisch ist. Lösungen von caustischen Alkalien zersetzen dasselbe in dichloressigsaures, salzsaures und kohlensaures Salz nach folgender Gleichung:

$$C_4HCl_2O_3, C_2Cl_3O + 6\,KO = C_4HCl_2O_3, KO + 3\,KCl + 2\,(KO, CO_2)$$

Ammoniak giebt ähnliche Producte; mit alkoholischer Ammoniaklösung erhält man statt eines dichloressigsauren Salzes Dichloracetamid $C_4H_3Cl_2NO_2$.

Die Einwirkung von Chlor auf Holzgeist und auf Essigsäure-Methyläther liefert weniger gechlorte Verbindungen, welche man bei vorsichtigem Verfahren isoliren kann; auf diese Art hat man folgende gechlorte Aether erhalten:

$$C_6H_3Cl_3O_4;\ C_6H_4Cl_2O_4;\ C_6H_5ClO_4.$$

Brom wirkt auf Citronensäure nicht ein, selbst nicht bei einer Temperatur von 100° und nicht im directen Sonnenlichte; man kennt bis jetzt noch keine dem Perchloressigsäure-Methyläther entsprechende Bromverbindung.

Cahours hat schon vor langer Zeit die Bildung des fünffach gebromten Essigsäure-Methylaethers kennen gelehrt, welchem er den Namen Bromoxaform gab, seiner Umwandlung in Oxalsäure und Bromoform wegen, unter dem Einfluss concentrirter Alkalilösungen. Cahours hatte dieses Product durch Einwirkung von Brom auf citronensaures Kali erhalten.

Verf. hat dasselbe Product wieder erhalten dadurch, dass er Brom auf Holzgeist einwirken liess; ausserdem hat er es noch mit Leichtigkeit und zwar in grosser Menge erhalten dadurch, dass er Brom mit Essigsäure-Methylaether zusammenbrachte.

Diese Verbindung zersetzt sich unter der Einwirkung einer schwachen Lösung von Kalihydrat in Bromoform und in Bromkalium, aber es entsteht kein kleesaures Salz, wie dies bei Anwendung einer concentrirten Alkalilösung der Fall ist; anstatt eines kleesauren Salzes, erhält man ein ameisensaures und kohlensaures:

$$C_6\,H\,Br_3\,O_4 + 5\,KO = C_2\,H\,Br_3 + 2\,K\,Br + C_2\,H\,O_3,\,KO + 2\,(KO,\,CO_2)$$

Ammoniakflüssigkeit wirkt in gleicher Weise.

Alkoholische Ammoniakflüssigkeit bildet Dibromacetamid: $C_4\,H_3\,Br_3\,N\,O_2$, das krystallisirt erhalten werden kann und bei 154° schmilzt.

Im Ganzen geht aus des Verf's. Arbeit hervor, dass man alle gechlorten Verbindungen, welche durch Einwirkung von Chlor auf Holzgeist, Citronensäure und citronensaure Alkalien erhalten wurden, auf eine kleine Anzahl genau definirter Substanzen zurückführen kann.

Dr. Carl Diehl, Das Atomgewicht des Lithiums.

Der Verf. hat (Ann. Chem. Pharm. CXXI. 93) das Atomgewicht durch Bestimmung der Kohlensäure im kohlensauren Lithium, welches mit allen möglichen Vorsichtsmassregeln rein dargestellt war, ermittelt. Bei 4 Bestimmungen fand er als Zahlenwerth für das Atomgewicht des Lithiums: I. 7,023, II. 7,034, III. 7,012, IV. 7,036, Mittel 7,026.

Er sagt: „Die bekannten Verhältnisse, welche man zwischen den Atomgewichtszahlen des Kaliums, Natriums und Lithiums nachweisen wollte, würden sich nun bei diesem neuen Zahlenwerth des Lithiums in auffallender Weise präcisiren:

K 39,13 (Stas)	Na 23,07
Li 7,02 (Diehl)	Na 23,05 (Stas).
46,15	

Anwendung der Diffusion der Flüssigkeiten zur Analyse

von *Th. Graham.*

(Ann. Chem. Pharm. CXXI. 1.)

Die Flüchtigkeit, welche so viele Substanzen in verschiedenem Grade besitzen, giebt unschätzbare Hülfsmittel ab, sie von einander zu trennen, z. B. bei den immer wiederkehrenden Operationen des Verdampfens und des Destillirens. Eine solche Charakterähnlichkeit mit der Flüchtigkeit hat das allen flüssigen Substanzen zukommende Diffusionsvermögen, dass wir mit ziemlicher Sicherheit darauf rechnen dürfen, auch es könne in ähnlicher Weise Hülfsmittel für die Analyse darbieten. Auch ist der Umfang, innerhalb dessen das Diffusionsvermögen verschiedener Substanzen ein ungleiches ist, ein eben so weiter, wie der, innerhalb dessen die Spannkraft der Dämpfe verschiedener Substanzen sich ungleich zeigt. So kann man vom Kalihydrat sagen, dass seine Diffusionsgeschwindigkeit doppelt so gross ist wie die des schwefelsauren Kali's, und vom schwefelsauren Kali wiederum, dass es eine noch einmal so grosse Diffusionsgeschwindigkeit hat wie Zucker, Alkohol oder schwefelsaure Magnesia. Aber alle die ebengenannten Substanzen gehören bezüglich ihres Diffusionsvermögens zu denjenigen, die den flüchtigeren Körpern vergleichbar sind. Die nur äusserst langsam diffundirenden, bezüglich der Diffusion also den fixeren Körpern vergleichbaren Substanzen gehören einer andern Klasse chemischer Individuen an, welche durch ihre Unfähigkeit, den krystallinischen Zustand anzunehmen, charakterisirt sind. Dazu gehören Kieselsäurehydrat, die Hydrate von Thonerde und analogen Metalloxyden, wenn sie in der löslichen Form existiren, ferner Stärkmehl, Dextrin, die Gummiarten, Caramel, Tannin, Albumin, Leim, vegetabilische und animalische Extractivsubstanzen. Ein sehr geringes Diffusionsvermögen ist nicht die einzige Eigenschaft, welche diesen Substanzen gemeinsam ist. Sie sind auch ausgezeichnet durch den gallertartigen Zustand ihrer Hydrate. Obgleich sehr oft löslich in Wasser, werden sie doch nur durch eine äusserst schwache Kraft in Lösung gehalten. Sie äussern als Säuren und als Basen und bei allen chemischen Vorgängen nur sehr geringe Verwandtschaft. Aber an-

dererseits scheint ihr eigenthümlicher physikalischer Aggregatzustand wie auch ihre chemische Indifferenz gerade für Substanzen erforderlich zu sein, welche an den organischen Vorgängen lebender Wesen Antheil nehmen. Die plastischen Bestandtheile des Thierkörpers gehören in diese Klasse. Da Leim als der Typus der Substanzen dieser Klasse erscheint, schlage ich vor, sie als *Colloïdsubstanzen* zu benennen und ihre eigenthümliche Aggregatform als den *Colloïdalzustand der Materie*. Dem Colloïdalsein ist das Krystallinischsein entgegengesetzt. Substanzen, welche den letzteren Zustand annehmen, werde ich als *Krystalloïdsubstanzen* bezeichnen. Diese Unterscheidung ist ohne Zweifel eine auf Verschiedenheiten der innersten Molecularstructur beruhende.

Obgleich chemisch unthätig im gewöhnlichen Sinne des Wortes besitzen doch die Colloïdsubstanzen eine auf ihren physikalischen Eigenschaften beruhende eigenthümliche, gleichsam compensirende Thätigkeit. Während die Starrheit krystallinischer Substanzen äussere Eindrücke nicht zulässt, vermittelt die Weichheit der gallertartigen Colloïdsubstanzen einen Uebergang zum Flüssigsein und können die Colloïdsubstanzen ein Medium für Flüssigkeitsdiffusion sein, wie Wasser selbst. Dieselbe Durchdringbarkeit scheint bei solchen Colloïdsubstanzen, welche noch bei hoher Temperatur existiren können, sich in Form der Cämentation zu zeigen. Desshalb sind die Colloïdsubstanzen doch äusseren Einwirkungen zugänglich. Eine andere und wesentlich characteristische Eigenschaft dieser Substanzen ist ihre Veränderlichkeit. Ihre Existenz ist eine fortgesetzte Metastase. Eine Colloïdsubstanz ist in dieser Beziehung vergleichbar mit Wasser, das unter seinem gewöhnlichen Gefrierpunkt noch flüssig geblieben ist, oder mit einer übersättigten Salzlösung. Flüssigen Colloïdsubstanzen scheint auch stets eine *pectöse*[1]) Modification zuzukommen, und sie gehen oft schon bei den schwächsten Einwirkungen aus dem ersten Zustand in den zwei-

1) *Πηκτὸς*, geronnen. So Fibrin, Caseïn, Albumin. Aber gewisse flüssige Colloïdsubstanzen können eine Gallerte bilden und doch noch verflüssigbar durch Erwärmen und löslich im Wasser sein. So die Leimsubstanz selbst, die als Thierleim-Gallerte nicht pectös ist, aber doch in letzterem Zustand in den leimgebenden Geweben enthalten sein kann.

ten über. Die Lösung von Kieselsäurehydrat kann z. B. leicht rein erhalten werden, lässt sich aber nicht aufbewahren; es kann tage- oder wochenlang in einer zugeschmolzenen Röhre flüssig bleiben, wird aber früher oder später gallertartig und unlöslich. Und hier hält die Umwandlung dieser Colloïdsubstanz noch nicht ein; denn für die aus Wasser abgeschiedene Kieselsäure, z. B. den Feuerstein, lässt sich oft erkennen, dass sie während der geologischen Perioden ihrer Existenz aus dem glasigen oder colloïdalen Zustand in den krystallinischen übergegangen ist. Der Colloïdalzustand ist in der That ein dynamischer Zustand der Materie, während der krystallinische der statische ist. Der Colloïdsubstanz wohnt Thätigkeit *(Energia)* inne. Man kann sie als die wahrscheinlich erste Quelle der Kraft betrachten, welche bei Vitalitäts-Erscheinungen sich zeigt. Der Allmäligkeit, mit welcher Veränderungen an Colloïdalsubstanzen auftreten (denn sie erfordern immer Zeit als eine wesentliche Bedingung), mag auch wohl die characteristische Verzögerung, mit welcher chemisch-organische Umsetzungen statthaben, zugeschrieben werden.

Ein einfaches und leicht ausführbares Verfahren, durch Diffusion eine Scheidung zu bewirken, besteht darin, die gemischte Substanz unter eine Wassersäule zu bringen, welche in einem cylindrischen Glasgefäss von 5 bis 6 Zoll Tiefe enthalten ist. Die Lösung der gemischten Substanz kann mittelst einer dünnen Pipette auf den Boden des Gefässes gebracht werden, ohne dass ein merkliches Mengen derselben mit dem Wasser stattfindet. Die sofort beginnende freiwillige Diffusion lässt man während einiger Tage ruhig ihren Fortgang nehmen. Man unterbricht sie dann, indem man mittelst eines Hebers das obenstehende Wasser in successiven Schichten, in der Richtung von oben nach dem Boden des Gefässes zu, abzieht. Eine Art von Cohobation hat in Folge der ungleichen Diffusion stattgefunden, indem die am raschesten diffundirenden Substanzen sich in den successiv höheren Schichten mehr und mehr allein finden. Je höher die Wassersäule ist, vorausgesetzt dass man den Versuch hinreichend lange dauern liess, dass die diffusibelste Substanz bis in die oberste Schichte gelangen konnte, um so vollständiger wird ein Theil dieser Substanz ganz frei von anderen

weniger diffusibelen Substanzen, die der ersteren ursprünglich beigemischt waren. Ein deutlicher Effect wird schon hervorgebracht, wenn die Differenz im Diffusionsvermögen auch nicht sehr bedeutend ist; so z. B. die Scheidung des Chlorkaliums vom Chlornatrium, welche beiden Salze ein im Verhältnisse von 1 : 0,841 stehendes Diffusionsvermögen haben. Sollte noch ein drittes Metall aus der Kaliumgruppe existiren, dessen Diffusionsvermögen das des Kaliums um eben so viel übersteigt wie das des Kaliums das des Natriums, so lässt sich mit Sicherheit vosaussagen, dass das neue Metall sich von den andern heiden Metallen nach dem eben beschriebenen Diffusionsverfahren trennen liesse.

Eine gewisse Eigenschaft der Colloïdsubstanzen kommt für Trennungen durch Diffusion sehr zu statten. Die durch Stärkmehl, thierischen Schleim, Pectin, Payen's vegetabilische Gelose und die Hydrate anderer Colloïdsubstanzen gebildeten gallertartigen Massen, welche sämmtlich streng genommen in kaltem Wasser unlöslich sind, gestatten doch in grösseren Massen, wie Wasser selbst, den diffusibeleren Substanzen den Durchgang, während sie den Durchgang der weniger diffusibelen Substanzen einen grösseren Widerstand entgegensetzen und andere Colloïdsubstanzen, die sich in Lösung vorfinden mögen, gar nicht durchlassen. Sie gleichen in dieser Beziehung thierischen Membranen. Schon ein dünnes Häutchen einer solchen Gallerte bewirkt eine derartige Trennung. Folgender einfache Versuch kann als erläuterndes Beispiel für das eben Gesagte dienen.

Ein Blatt dünnes, gut planirtes Briefpapier (französisches Fabrikat), welches keine porösen Stellen hatte, wurde zuerst ganz durchgefeuchtet und dann auf die Oberfläche von Wasser gelegt, das sich in einem Gefäss von geringerem Durchmesser, als der des Papiers, befand; letzteres wurde alsdann in der Mitte so herabgedrückt, dass sich eine Vertiefung bildete, in welcher etwas Flüssigkeit Platz fand. Auf das Papier wurde eine gemischte Lösung von Rohrzucker und arabischem Gummi gebracht, welche 5 pC. von jeder dieser beiden Substanzen enthielt. Das reine Wasser unten und die gemischte Lösung oben waren somit nur durch die Dicke des wie angegeben beschaffenen Papiers von einander ge-

trennt. Nach 24 Stunden hatte das Volum der oberen Flüssigkeit, in Folge osmotischer Wirkung, merklich zugenommen. Das Wasser unten enthielt nun drei Viertel von der ganzen Menge des Zuckers, und zwar in solcher Reinheit, dass derselbe beim Eindampfen der Flüssigkeit auf dem Wasserbad krystallisirte. In der That wurde die Flüssigkeit in dem Gefässe bei Zusatz von basischem essigsauren Bleioxyd nur ganz schwach getrübt, zum Beweis, dass nur eine Spur Gummi in ihr enthalten war. Papier, wie es hier angewendet wurde, ist mittelst Stärkmehl planirt. Das Häutchen von Stärkmehl-Gallerte in dem befeuchteten Papier bot dem Durchgang der Krystalloidsubstanz, des Zuckers, kein Hinderniss dar, liess aber die Colloïdsubstanz, das Gummi, nicht durchgehen. Der Verf. denkt sich den hierbei statthabenden Vorgang in folgender Weise.

Das planirte Papier kann nicht als ein Filter wirken. Es ist nicht mechanisch durchdringbar und lässt nicht die gemischte Lösung als ein Ganzes durchfliessen. Nur Molecüle können durch diese Scheidewand hindurchgehen, nicht aber Massen. Die Molecüle sind es, welche durch die Diffusionskraft bewegt werden. Aber das Wasser der Stärkmehl-Gallerte giebt nicht unmittelbar ein Medium für die Diffusion, weder des Zuckers noch des Gummi's ab, da es in wahrer chemischer Verbindung — mit so schwacher Verwandtschaft auch das Wasser mit dem Stärkmehl vereinigt sein mag — enthalten ist. Die wasserhaltige Verbindung selbst ist fest, und auch unlöslich. Zucker jedoch, wie alle anderen Krystalloïdsubstanzen, kann aus dem Hydrat einer Colloïdsubstanz, wie Stärkmehl, das Wasser ein Molecül nach dem anderen, ausscheiden. Der Zucker erhält auf diese Weise die Flüssigkeit, die zur Diffusion desselben erforderlich ist, und wandert durch die gallertige Scheidewand. Gummi andererseits, welches als Colloïdsubstanz nur eine äusserst geringe Verwandtschaft zum Wasser hat, vermag nicht diese Flüssigkeit aus der Stärkmehl-Gallerte auszuscheiden und somit nicht, sich einen Ausweg zum Fortgehen durch Diffusion zu eröffnen.

Die eben beschriebene Trennung ist einigermassen analog derjenigen, die in einer mit einem aus Kohlensäure und Wasserstoff

bestehenden Gasgemisch gefüllten Seifenblase vor sich geht. Kein Gas als solches kann durch das Wasserhäutchen hindurchdringen. Aber dié Kohlensäure, als ein mit Wasser lösliches Gas, wird durch das Wasserhäutchen condensirt und gelöst, und es ist für sie in dieser Art möglich, heraus zu gehen und in die Atmosphäre zu treten, während der in Wasser fast unlösliche Wasserstoff innerhalb der Blase zurückgehalten wird.

Es möge erlaubt sein, die mittelst Diffusion durch eine Scheidewand von gallertartiger Substanz bewirkte Scheidung als *Dialyse* zu bezeichnen. Das zweckmässigste Material für die Herstellung einer dialytischen Scheidewand ist das s. g. vegetabilische Pergament oder Pergamentpapier, welches zuerst von Hrn. Gaine dargestellt und nun mit vielem Erfolg durch die Herren de la Rue fabricirt wird. Es ist nicht planirtes Papier, welchem seine besonderen Eigenschaften durch kurzes Eintauchen in Schwefelsäure oder, nach Hrn. T. Taylor's Vorschlag, in Chlorzink gegeben werden. So behandeltes Papier hat wie bekannt eine beträchtliche Festigkeit; befeuchtet dehnt es sich aus und wird durchsichtig, offenbar unter Bindung von Wasser. Ein 25 Zoll langer Streifen wurde in reinem Wasser um 1 Zoll und in Wasser, das 1 pC. kohlensaures Kali enthielt, um 1,2 Zoll länger. Befeuchtet lässt sich das Pergamentpapier leicht über einen leichten Holzreif spannen, oder besser über einen aus Gutta-Percha angefertigten, 2 Zoll Tiefe und 8 bis 10 Zoll Durchmesser habenden Reif, so dass ein siebförmiges Gefäss entsteht. Die Pergamentpapier-Scheibe muss im Durchmesser 3 bis 4 Zoll grösser sein als der Reif, um sich diesem gut anlegen zu lassen; sie kann um denselben mittelst Schnur oder mittelst eines elastischen Bandes befestigt werden, sollte aber nicht ganz fest daran angezogen sein. Das Pergamentpapier darf nicht porös sein; dass es frei ist von Fehlstellen lässt sich in der Art ermitteln, dass man es auf der oberen Seite mit reinem Wasser befeuchtet und zusieht, ob sich an der unteren Seite nicht feuchte Stellen zeigen. Solchen Fehlstellen lässt sich durch Auftragen von flüssigem Eiweiss und nachheriges Coaguliren desselben durch Erwärmen nachhelfen. Herr de la Rue empfiehlt die Anwendung von Eiweiss zum Vereinigen von

Pergamentpapier, und es lassen sich auf diese Weise Zellen und Beutel anfertigen, die für dialytische Versuche sehr nützlich sind. Die gemischte Lösung, welche dialysirt werden soll, wird in den Reif auf das Pergamentpapier gegossen, so dass sie auf demselben eine nicht tiefe, etwa $^1/_2$ Zoll hohe Schichte bildet. Die sie enthaltende Vorrichtung (den *Dialysator*) lässt man dann in einem eine beträchtliche Menge Wasser enthaltenden Gefässe schwimmen, so dass die diffusibelen Substanzen aus der gemischten Lösung austreten können. 0,5 Liter Urin gaben bei 24stündiger Dialyse die darin enthaltenen Krystalloïdsubstanzen an das äussere Wasser ab; letzteres liess dann bei dem Verdampfen im Wasserbad eine weisse Salzmasse, aus welcher durch Behandlung mit Alkohol Harnstoff in so reinem Zustand ausgezogen werden konnte, dass er beim Verdunsten des Alkohols sich in Krystallbüscheln ausschied.

I. *Gefäss-Diffusion.*

Das in späterer Zeit befolgte Verfahren, auf welches bereits oben hingedeutet wurde und das der Verf. als Gefäss-Diffusion *(jar-diffusion)* bezeichnet, ist äusserst einfach und giebt genauere Resultate als man vielleicht von vornherein hätte erwarten sollen. Man lässt dabei das Salz sich von unten in einer cylindrischen Wassersäule erheben, und nach einer gewissen Zeit ermittelt man die Mengen Salz, welche sich bis zu verschiedenen Höhen der Säule erhoben haben. Das Wasser befand sich in einem cylindrischen Glasgefäss von etwa 152^{mm} (6″ engl.) Höhe und 87^{mm} (3,45″) Weite. Es wurden 0,7 Liter Wasser in das Gefäss gegeben, und dann 0,1 Liter der Flüssigkeit, die der Diffusion unterworfen werden sollte, vorsichtig mittelst einer dünnen Pipette auf den Boden des Gefässes geschichtet. Die ganze Flüssigkeitssäule hatte dann 127^{mm} (5″) Höhe. Fünf bis sechs Minuten waren nöthig, den Inhalt der Pipette am Boden des Gefässes ausfliessen zu lassen, und sehr wenig Störung nur trat in dem überstehenden Wasser ein, wie sich deutlich wahrnehmen liess, wenn die mittelst der Pipette eingeführte Flüssigkeit gefärbt war. Das Gefäss blieb dann ruhig stehen, damit die Diffusion vor sich gehen könne. Die Versuche wurden stets in einem Zimmer von ganz oder nahezu constanter Tempe-

ratur angestellt. Nach Ablauf einer gewissen Zeit wurde der Versuch unterbrochen durch Abziehen der Flüssigkeit, oben angefangen, mittelst eines kleinen Hebers. Dies geschah ebenso langsam und vorsichtig, wie das Einführen der gemischten Lösung, und zwar so, dass man immer 50 CC. oder $^1/_{16}$ des ganzen Flüssigkeitsvolums abfliessen liess; dass offene Ende des kürzeren Schenkels des Hebers stand in Berührung mit der Oberfläche der Flüssigkeit im Gefässe, und das Ablaufende wurde in einer graduirten Mensur aufgefangen. Durch Abdampfen jeder Portion für sich wurde ermittelt, wieviel Salz in gleiche Abtheilungen der Flüssigkeitssäule sich erhoben hatte. Es zeigte sich dass z. B. eine Kochsalzlösung in die überstehende 111^{mm} hohe Wassersäule bis in die oberste Schichte derselben diffundirte. Dieselbe enthielt 1 pC. des ganzen Chlornatriumgehalts der angewendeten Lösung. Für Zucker, arab. Gummi, Chlorsäure wurden andere Verhältnisse gefunden, deren genaue Angabe wir in der Originalabhandlung nachzusehen bitten müssen.

Ein besonderer Vortheil des neuen Versuchsverfahrens liegt darin, dass er die Mittel bietet, die absolute Geschwindigkeit der Diffusion zu ermitteln. Es ist möglich zu bestimmen, wie weit, in Metermass, ein Salz während einer Secunde wandert. Es ist leicht einzusehen, dass eine solche Constante für die Betrachtung aller länger dauernden physiologischen Erscheinungen erheblich ist und dass sie hierfür ebensolche Bedeutung hat, wie die Fallzeit schwerer Körper für die Lehre von der Gravitation.

Einfluss der Temperatur auf die Diffusion.

Die Diffusion wird durch Wärme befördert und Scheidungen lassen sich demgemäss bei höherer Temperatur in kürzerer Zeit als bei niedrigerer Temperatur bewirken, d. h. die Temperaturerhöhung scheint nach den Versuchen des Verf. nur den Vorgang der Diffusion zu beschleunigen, nicht aber die *Scheidung* ungleich diffusibler Substanzen zu begünstigen.

Dialyse.

Die Diffusion einer Krystalloidsubstanz scheint nach des Verf. Versuchen durch die Dazwischenkunft einer Colloïdsubstanz nicht beeinträchtigt zu werden, sogar in einer steifen Gallerte mit wenig oder gar nicht verringerter Geschwindigkeit vor sich zu gehen. „Je dünner die Schichte, desto erschöpfender ist die Diffusion innerhalb einer gegebenen Zeit. Es ist im Allgemeinen nicht rathsam, die Flüssigkeitsschichte auf der Scheidewand höher als 10 bis 12^{mm} sein zu lassen, wenn man eine beträchtliche Diffusion innerhalb 24 Stunden wünscht. Folgende practische Bemerkungen werden für solche Fälle nützlich befunden werden, wo der Dialysator wirklich zu Scheidungen angewendet werden soll; sie beziehen sich auf eine Scheidewand aus Pergamentpapier, als die zweckmässigste."

„Bei Anwendung einer 2procentigen Chlornatriumlösung, welche 2 Grm. dieses Salzes enthielt und eine Scheidewand von nahezu 0,01 Quadratmeter Fläche 10^{mm} hoch überdeckte, betrug das in 5 Stunden diffundirte Salz 0,75 Grm., und das in 24 Stunden diffundirte 1,657 Grm., so dass im letzteren Falle 0,343 Grm. oder 17,1 pC. von der ursprünglich angewendeten Menge zurück geblieben waren. Folgende Versuche, die mit demselben Apparat und derselben Lösung angestellt wurden, zeigen, wie die Wirkung mit der Verkleinerung des Volums der in den Dialysator gebrachten Flüssigkeit grösser wird. Die Menge Salz, welche in 24 Stunden durch Diffusion austrat, betrug

bei Anwendung von	100	CC.	Lösung	86	pC.
„ „ „	50	„	„	92	„
„ „ „	25	„	„	96	„

„Bei allen Versuchen war das Volum des äusseren Wassers, in welches das Salz diffundirte, beträchtlich, nämlich 5- bis 10mal grösser als das Volum der in den Dialysator gebrachten Flüssigkeit, und das äussere Wasser wurde während der Dauer des Versuches erneuert. Ein viel kleineres Volum äusseren Wassers genügt, wenn die Erneuerung desselben in Zwischenräumen von nur wenigen Stunden stattfindet. Die Temperatur war 10° bis 12°. Man wird bemerken, dass die angegebenen Volume Flüssigkeit Höhen derselben im Dialysator von 0,4, 0,2 und 0,1 Zoll entsprechen.

„Auch die Zeit, innerhalb deren die Wanderung durch die Dicke des Pergamentpapiers stattfindet, lässt sich beobachten. Ich will Folgendes, was bemerkenswerth scheint, hier mittheilen.

„Von dem bei diesen Versuchen immer gebrauchten Pergamentpapier wog ein Quadratmeter trocken 67 Grm. und mit Wasser beladen 108,6 Grm. Nimmt man als das spec. Gewicht der Cellulose die Zahl 1,46 (der spec. Gewicht der Faser der leichteren Holzarten), so ergiebt sich für das feuchte Pergamentpapier die Dicke = 0,0877 oder $^1/_{11,41}$ Millimeter. So dünnes Pergamentpapier ist sehr durchscheinend. Stärkmehlgallerte, welche mit Lackmus schwach blau gefärbt war, wurde mittelst eines Pinsels auf die eine Seite des feuchten Pergamentpapiers aufgetragen. Dann wurde sofort ein Tropfen Wasser, welches $^1/_{1000}$ Thl. Salzsäure enthielt, auf der Fingerspitze an die andere (untere) Seite des Papiers gebracht. Die Zeit, welche die Säure brauchte, um auf das Lackmus einzuwirken, betrug in fünf sich folgenden Versuchen 6, 6, 5,5, 6 und 5 Secunden. Das Mittel ist 5,7 Secunden, welche Zeit somit von 1000fach verdünnter Salzsäure gebraucht wird, um durch Diffusion 0,0877 Millimeter weit geführt zu werden. Die Temperatur war 15°.“

Darstellung von Colloïdsubstanzen durch Dialyse.

Manche Colloïdsubstanzen lassen sich mit grossem Vortheil dadurch reinigen, dass man sie auf den Dialysator bringt; begleitende Krystalloïdsubstanzen werden entfernt und die Colloïdsubstanz bleibt rein zurück. Die Reinigung löslicher Colloïdsubstanzen lässt sich selten nur durch andere bekannte Mittel bewirken und die Dialyse giebt offenbar das beste Verfahren ab, solche Substanzen frei von Krystalloïdsubstanzen darzustellen.

Dialyse organischer Colloïdsubstanzen.

Wir wählen hier aus den verschiedenen Substanzen, welche der Verf. dem Versuche unterworfen hat, das *Albumin*. Die Lösung von Hühner-Eiweiss wird mit Essigsäure versetzt und dann der Dialyse unterworfen. Die Erd- und Alkalisalze gehen rasch weg und nach 3 bis 4 Tagen hinterlässt das Albumin bei dem

Verbrennen keine Spur Asche mehr. Obgleich die angewendete Essigsäure vollständig wegdiffundirt, so zeigt doch das in dieser Weise dargestellte Albumin eine schwach saure Reaction und es coagulirt Milch, wenn es damit gemischt und erhitzt wird. Es enthalte noch den zu seiner Constitution gehörenden Schwefel.

(Fortsetzung folgt im nächsten Heft.)

H. Carlet, Ueber die Bildung der Paraweinsäure (Traubensäure) durch Oxydation des Mannits mittelst Salpetersäure und über die Abkunft der Wein- und Traubensäure.

(Compt. rend. LIII. 343.)

Der Verf. hat früher [1]) mitgetheilt, dass Dulcit bei Behandlung mit Salpetersäure Paraweinsäure liefert. Bei weiterer Verfolgung seiner Versuche fand der Verf., dass man durch fortgesetzte Einwirkung der Salpetersäure sowohl aus dem Dulcit wie aus dem Milchzucker neue Quantitäten von Weinstein erhalten kann. Die Bildung der Säure ist beendigt, sobald die über dem ausgeschiedenen sauren Kalisalz bleibende Lösung nicht mehr Kupferlösung reducirt.

Wenn man Mannit in derselben Weise behandelt, so erhält man ebenfalls, aber geringere Mengen von Paraweinsäure. Der Verf. erhielt jedoch eine hinreichende Quantität, um ihre Identität mit Traubensäure constatiren zu können. Bei dieser Gelegenheit erhielt er einige Centigramme einer in Wasser schwer löslichen Säure, welche er für Schleimsäure hält, ohne übrigens deren Identität vollkommen sicher nachgewiesen zu haben.

Um sich zu überzeugen, ob die bei der Oxydation des Milchzuckers entstehende Weinsäure, wie Heintz [2]) meint, der grössten Menge nach aus Schleimsäure entstehe, hat der Verf. Schleimsäure mit Salpetersäure behandelt, aber immer nur Paraweinsäure erhalten. Da jedoch Liebig bei der Oxydation des Milchzuckers wesentlich Rechtsweinsäure bekam, so kann keinesfalls die Hauptmenge der bei diesem Prozesse entstehenden Säure aus der Schleimäure

---

1) Diese Zeitschrift III. 656. — 2) ibid. IV. 15.

abgeleitet werden. Immerhin ist der Rechtsweinsäure aus Milchzucker eine geringe Menge von Paraweinsäure beigemengt, die sich in der Mutterlauge von dem Cremor tartari nachweisen lässt. Die Entstehung dieser schreibt der Verf. der Wirkung von Salpetersäure auf Schleimsäure zu.

Um ganz sicher zu sein, dass in diesem Falle nicht die Wirkung der Salpetersäure als Säure auf die Rechtsweinsäure, ähnlich wie dies Desaignes für die Wirkung der Salzsäure nachgewiesen hat, die Veranlassung zur Bildung der Paraweinsäure gewesen ist, hat der Verf. Rechtsweinsäure mit Salpetersäure während 5 Wochen jeden Tag 5 bis 6 Stunden unter jeweiliger Ersetzung der verdampfenden Säure gekocht. Es war aber nicht möglich, die kleinste Spur von Paraweinsäure nachzuweisen.

Für die Umwandlung der Zuckersäure in Weinsäure hat es dem Verf. an Zeit gemangelt; er hat übrigens gefunden, dass die aus Rohrzucker bereitete Zuckersäure die Polarisationsebene nach Rechts dreht. Er hält es demnach für wahrscheinlich, dass Mannit, Dulcit und andere inactive Substanzen eine der Zuckersäure isomere inactive Säure liefern. Vielleicht sei dies die Schleimsäure und ste e diese dann in derselben Beziehung zur Zuckersäure wie die Traubensäure zur Rechtsweinsäure.

Der Verf. macht schliesslich darauf aufmerksam, dass es jetzt möglich sei sich die vor nicht langer Zeit noch so schwer zu bekommende Traubensäure aus vier verschiedenen Substanzen zu verschaffen: aus Dulcit, Mannit, Schleimsäure und Bernsteinsäure. (Kekulé, Perkin und Duppa.)

A. Würtz, Bemerkungen über die Typentheorie.

Der Verf. stellt bei Gelegenheit der Besprechung der Reclamation von Sterry-Hunt, welche wir ihrem wesentlichen Inhalt nach im vorigen Jahrgang dieser Zeitschrift S. 197. mitgetheilt haben, folgende Betrachtungen an, die wir zur Vervollständigung der jetzt herrschenden Ansichten aufnehmen zu müssen glauben: „Die Idee der Typen ist etwas Künstliches, eine blosse Uebereinkunft. Meiner Ansicht nach muss sie sich einem weit fundamentaleren Be-

griffe, nämlich dem der *Atomigkeit der Elemente* unterordnen. Warum existirt ein zweimal condensirter Typus, d. h. ein Typus Wasser? Weil Sauerstoff zweiatomig ist und weil zur Bildung von Wasser ein Atom Sauerstoff sich mit zwei Atomen Wasserstoff vereinigt. Warum existirt ein dreimal condensirter d. h. ein Typus Ammoniak? Weil gewisse Elemente dreiatomig sind, und weil 1 Atom Stickstoff sich mit 3 Atomen Wasserstoff zu Ammoniak vereinigt. Ohne mehratomige Elemente und ohne mehratomige Gruppen giebt es keine Molekularverdichtung. Sie sind es, welche die Verbindung mehrerer Moleküle zu einem Ganzen bewirken.

Man sieht daraus, dass das Princip der Atomigkeit der Elemente und der als Radicale wirkenden Gruppen gewissermassen die Typentheorie beherrscht. Es ist dies eine der wichtigsten Bereicherungen der Chemie, und weil ich nun gerade zu diesem Gegenstand geführt werde, so sei es mir erlaubt, eine von derjenigen, welche mein Freund und Mitarbeiter Foster aufgestellt hat (Répertoire de Chimie pure, T. III, p. 273), etwas verschiedene Ansicht auszusprechen.

Foster glaubt die Atomigkeit eines Elementes sei eine ebenso constante Eigenschaft, wie sein Atomgewicht. So ist nach ihm Stickstoff immer und überall ein dreiatomiges Element. Diese Ansicht scheint mir etwas zu absolut zu sein. In Betreff der mehratomigen Elemente würde ich sagen, dass ihre Atomigkeit gegen ein Maximum hinstrebt, das sie nie überschreitet.

Nehmen wir einige Beispiele:

Stickstoff ist dreiatomig im Ammoniak, aber Ammoniak stellt keineswegs eine gesättigte Verbindung dar und dies ist der Grund, weshalb es sich direct mit Säuren, z. B. mit Chlorwasserstoffsäure vereinigen kann; nur in Chlorammonium sind die Verwandtschaften des Stickstoffs vollkommen gesättigt, und zwar mit fünf einatomigen Elementen, er ist also fünfatomig. Betrachten wir jetzt Stickoxydul und Stickoxyd. Ersteres besteht aus $\left.\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\right\}\Theta$. Um die Hypothese des dreiatomigen Stickstoffs mit der Zusammensetzung des Stickoxyduls zu erklären, müsste man annehmen, dass von den sechs Verbindungseinheiten oder Affinitäten, welche in 2 Atomen Stick-

stoff $\left.\begin{matrix} N''' \\ N''' \end{matrix}\right\}$ enthalten sind, 4 durch Vereinigung von Stickstoff mit Stickstoff verschwinden, so dass nur noch zwei übrig bleiben, um die Verwandtschaft des zweiatomigen Sauerstoffs zu befriedigen. Man wird zugestehen, dass eine solche Hypothese einem Auswege gleicht.

Jedoch um ein wichtiges Princip zu retten, könnte man es annehmen. Aber Stickoxyd wird uns gleich zeigen, dass dieses Princip nicht gerettet werden kann. Man muss in der That annehmen, dass in dieser Verbindung Stickstoff zweiatomig ist, denn er ist in Verbindung mit einem zweiatomigen Element, dem Sauerstoff.

Es zeigt also die Constitution der Verbindungen von Sauerstoff mit Stickstoff, dass dieses Element nicht immer dreiatomig ist. Ebenso kann Kohlenstoff nicht immer als vieratomiges Element betrachtet werden, denn in Kohlenoxyd ($C\,\Theta$) ist es offenbar zweiatomig. In den Kohlenwasserstoffverbindungen $C_2\,H_2$, $C_2\,H_4$, $C_2\,H_4$ etc. könnte man ihn als vieratomig annehmen und sagen, dass um die Verwandtschaft des Kohlenstoffs für Kohlenstoff zu befriedigen, bald zwei, bald drei Verbindungseinheiten absorbirt werden.

Meiner Ansicht nach sollte man eher annehmen, dass in den Kohlenwasserstoffen der Kohlenstoff in zwei Modificationen vorkommen kann, nämlich als zweiatomiger und als vieratomiger. —

Betrachten wir Elaylgas: nehmen wir an, es sei darin 1 Atom Kohlenstoff zweiatomig, das andere vieratomig, so wird es uns nicht schwer fallen, uns von jener wichtigen Eigenschaft des in Rede stehenden Gases — sich mit zwei Atomen eines einatomigen Elementes, wie Cl, Br etc. zu verbinden, Rechenschaft zu geben. Diese beiden Atome sättigen die Verwandtschaft des zweiatomigen Kohlenstoffs, der vieratomig zu werden strebt. Wenn in einer kohlenstoffhaltigen Verbindung die Verwandtschaften des vieratomigen Kohlenstoffs vollkommen gesättigt sind, wie dies in der Reihe $C_n\,X_n + 2$ vorkommt (wobei X ein einatomiges Element bezeichnet), so kann sich eine solche Verbindung nicht mehr direct mit einem andern Körper durch einfache Addition vereinigen. Sie ist gesättigt; sie hat die Verbindungsgrenze erreicht. Man hat schon oft die Bemerkung gemacht, dass unter den vielen Kohlenwasserstoffen,

welche man heutzutage kennt, keiner eine grössere Anzahl von Wasserstoffatomen enthält als den, welcher durch die Formel Cn Hn + 2 ausgedrückt wird.

Die Erfahrung zeigt uns, dass die Verwandtschaft eines mehratomigen Elementes durch andere Elemente stufenweise gesättigt wird. Die Verbindungsfähigkeit des ersteren mit einem anderen wechselt je nach den Bedingungen, unter welchen sie sich befinden, bis sie ein unüberschreitbares Maximum erreicht hat. Sie wechselt auch je nach der Natur dieses andern Elementes. Die Verbindungsfähigkeit des Stickstoffs für Wasserstoff ist = 3, Stickstoff im Ammoniak ist dreiatomig; setzt man aber zu diesem Ammoniak Chlorwasserstoffsäure, welche zwei neue Verbindungseinheiten darstellt und ein verschiedenes Element einschliesst, so werden sie sich nebst den drei andern verbinden, und der Stickstoff wird fünfatomig werden. Je nach Umständen wird die Verbindungsfähigkeit des Kohlenstoffs für Sauerstoff durch 2 oder 4 ausgedrückt; durch 2 im Kohlenoxyd, durch 4 in der Kohlensäure. Aber sie neigt stets nach 4. Desshalb kann sich Kohlenoxydgas direct mit Sauerstoff oder mit Chlor vereinigen.

Ich erblicke in dem Streben der mehratomigen Elemente, gewissermassen ihre Atomigkeit zu vervollständigen, einen ziemlich anschaulichen Grund und eine Erklärung der directen Verbindungen.

Zum Schluss bemerke ich noch, dass die organische Chemie uns Beispiele von Radicalen zeigt, welche bald einatomig, bald dreiatomig sind (Allyl, Glyceryl etc.), und dass man mit Recht die Radicale der organischen Chemie als die Repräsentanten der Elemente der unorganischen Chemie betrachten kann."

(Rep. chim. pure 1861. 418.)

Scheurer-Kestner, **Ueber eine neue Classe von Eisensalzen und über die sechsatomige Natur des Eisens.**

(Ann. Chim. Phys. [3] LXIII. 422.)

Wenn man eine Mischung von Eisenoxydhydrat mit einer einatomigen Säure (Essigsäure, Salpetersäure oder Salzsäure) in geeigneten Verhältnissen mehrere Tage bei 40° C. reagiren lässt, so

bilden sich Verbindungen, welche manchmal krystallisirbar sind, wenn die erhaltenen Lösungen hinreichend concentrirt waren.

Diese Verbindungen sind sehr unbeständig; man kann ihre Lösungen nicht über 40° erhitzen, ohne dass Zersetzung stattfindet. Zu ihrer Bildung nach der angegebenen Reaction ist aber ein gewisser Grad von Verdünnung erforderlich. Der Verf. suchte desshalb eine andere Methode zu ermitteln, nach welcher sie in einer zum Krystallisiren sogleich hinreichend concentrirten Lösung erhalten werden konnten. Eine solche Methode besteht darin, dass man die betreffende Säure mit einem Eisenoxydulsalz in sehr concentrirter Lösung oder sogar in trockenem Zustande zusammenbringt und dieses mit Salpetersäure oxydirt. Die so erhaltenen Flüssigkeiten liefern gewöhnlich beim Erkalten Krystalle.

Ein dritte Methode besteht darin, die nach einer der früheren Weisen dargestellten Salze verschiedener Säuren aufeinander wirken zu lassen oder die Säure mit einem basischen Eisenoxydsalz zu verbinden.

Das für die erste Methode verwendete Eisenoxydhydrat stellte der Verf. aus dem salpetersauren Eisenoxyd dar, indem er dieses in 100 Theilen Wasser löste und mit Ammoniak fällte; der Niederschlag wasche sich leicht aus und könne hinreichend frei von Ammoniaksalzen gewonnen werden. Durch Berechnung findet man die Menge des Eisenoxydhydrats in den durch Auspressen zwischen Filtrirpapier erhaltenen Kuchen.

Triaceto-disalpetersaures Eisenoxyd.

Zu einer mit etwas überschüssiger Essigsäure versetzten Lösung von essigsaurem Eisenoxydul von 1,25 spec. Gew., welche auf 80° erhitzt ist, fügt man tropfenweise gewöhnliche nicht rauchende Salpetersäure (? spec. Gew.). Es tritt eine lebhafte Reaction ein, nach dem Erkalten sind die Gefässwände mit feinen blutrothen Krystallnadeln überzogen, welche man durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser rein erhält. Es sind manchmal 1 Cm. lange gradrhombische Prismen, welche sehr zerfliesslich sind und einen an Essigsäure und Salpetersäure erinnernden Geruch besitzen. Sie sind in jedem Verhältniss auch in Alkohol löslich, aber in Aether

vollkommen unlöslich. Nachdem sie mit absol. Alkohol und Aether gewaschen waren, wurden sie im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und analysirt. Bestimmt wurde Eisenoxyd und Kohlenstoff und Wasserstoff.

Die erhaltenen Zahlen entsprechen der von dem Verf. aufgestellten Formel[1]):

$$\left.\begin{matrix} Fe^{VI} \\ (C_2 H_3 O)_4 \\ (N O_2)_2 \end{matrix}\right\} O_6 + 6 H_2 O$$

Die Bildung dieses Salzes denkt sich der Verf. nach folgender Gleichung von Statten gehen:

$$12 \left[\left.\begin{matrix} e \\ (C_2 H_3 O) \end{matrix}\right\} O \right] + 8 \left.\begin{matrix} NO_2 \\ H \end{matrix}\right\} O = 3 \left[\left.\begin{matrix} Fe^{VI} \\ (C_2 H_3 O)_4 \\ (N O_2)_2 \end{matrix}\right\} O_6 + N_2 O_2 \right.$$

Dasselbe Salz kann auch durch Behandeln des drittel salpetersauren Eisenoxyds mit Essigsäure erhalten werden, oder indem man 2 Molecüle essigsaures Eisenoxyd[2]) auf 1 Molecül salpetersaures Eisenoxyd einwirken lässt.

Diaceto-tetrasalpetersaures Eisenoxyd

wird durch Einwirkung von Essigsäure auf $^2/_3$ salpetersaures Eisenoxyd erhalten. Schief rhombische Prismen, welche nach der Analyse der von dem Verf. aufgestellten Formel entsprechen:

$$\left.\begin{matrix} Fe^{VI} \\ (N O_2)_4 \\ (C_2 H_3 O)_2 \end{matrix}\right\} O_6 + 8 H_2 O$$

Dasselbe Salz wird erhalten durch gleichzeitige Wirkung von Essigsäure und Salpetersäure auf Eisenoxydhydrat, oder von 1 Mol. essigsaurem auf 2 Mol. salpetersaures Eisenoxyd.

---

1) $Fe^{VI} = 112$, fe = 28.

2) Das essigsaure Eisenoxyd wurde dargestellt durch 10tägiges Behandeln von Eisenoxydhydrat mit überschüssiger Essigsäure. Das Filtrat hatte ein spec. Gew. von 1,18 und enthielt nach der Analyse 14,52 pC. Essigsäure und 7,68 pC. Eisenoxyd.

Tetraceto-monosalpetersaures Eisenoxyd.

1 Mol. Eisenoxydhydrat, 4 Mol. Essigsäure und 1 Mol. Salpetersäure werden mehrere Tage bei 35° bis 40° in Reaction gesetzt. Die erhaltene Lösung im Vacuum abgedampft liefert harte, glänzend rothbraune, geradrhombische Prismen, welche nach der Analyse eine Zusammensetzung haben, die der Verf. in folgender Formel ausdrückt:

$$\left.\begin{matrix} Fe^{VI} \\ (C_2\,H_3\,O)_4 \\ N\,O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_6 + 4\,H_2\,O$$

Das Salz ist weniger zerfliesslich wie das vorige, sehr löslich in Wasser und Alkohol, mit Wasser gekocht zersetzt es sich sehr rasch, ja selbst beim blossen Erwärmen.

Triaceto-monosalpetersaures Eisenoxyd.

2 Mol.[1]) Eisenoxydhydrat, 3 Mol. Essigsäure und 1 Mol. Salpetersäure lässt man 3 Tage bei 30° bis 32° aufeinanderwirken. Durch Abdampfen der erhaltenen Lösung im Vacuum erhält man rothem Blutlaugesalz ähnliche schief rhombische Prismen, löslich wie die früheren. Beim Kochen mit Wasser werden sie zersetzt in Eisenoxydhydrat und die beiden Säuren.

Die Analyse der im Vacuum getrockneten Krystalle führt den Verf. zu der Formel:

$$\left.\begin{matrix} Fe^{VI} \\ (C_2\,H_3\,O)_3 \\ (N\,O_2) \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_6 + 2\,H_2\,O$$

Der Verf. hat ausserdem noch folgendes Salz dargestellt, indem er statt der Salpetersäure Salzsäure anwendete.

$$\left.\begin{matrix} Fe^{VI} \\ (C_2\,H_3\,O)_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_5\,Cl_2 + 2\,H_2\,O$$

---

1) Soll wahrscheinlich heissen 1 Mol E.

Er erhielt dasselbe auch indem er Eisenchlorür in entsprechender Menge von Essigsäure auflöste, auf 80° erhitzte und dann mit Salpetersäure oxydirte. Er erhielt Krystalle, welche bei auffallendem Licht schwarz, bei durchfallendem roth erscheinen und in Wasser und Alkohol sehr löslich sind.

Der Verf. ist der Meinung, dass die von ihm dargestellten Salze eine Stütze bieten für die von Würtz ausgesprochene Ansicht, dass das Atom des Eisens = 112 und sechsatomig sei. Dass das Eisen in der Menge von 112 sechsatomig sein kann, bezweifelt Niemand, aber dass diese Menge auch zugleich 1 Atom sein muss, ist noch keineswegs ausgemacht. Es ist immerhin noch möglich, dass das Eisen in der Menge von 56 vieratomig ist [Eisenkies $Fe\,S_2$ (Fe = 56)] und dass das Eisenchlorid dem Chlorkohlenstoff $C_2\,Cl_6$ und das Eisenchlorür dem $C_2\,Cl_4$ entspricht. E.

Friedel und *Machuca*, Ueber die Verwandlung der Propionsäure in Milchsäure.

(Compt. rend. LIII. 408.)

Durch Einwirkung von alkoholischer Kalilösung auf Aethylcyanür erhaltene Propionsäure wurde in zugeschmolzenen Röhren mit 2 Atomen Brom einige Stunden auf 120° bis 140° erhitzt. Das erhaltene Product destillirte fast vollständig zwischen 190°/210° und enthielt 52,5 Proc. Brom. Der Zusammensetzung $C_3\,H_5\,Br\,O_2$ entsprechen 52,3 Proc.

Die so erhaltene Monobrompropionsäure wirkt mit grosser Leichtigkeit auf mit Wasser versetztes Silberoxyd ein. Nachdem die Verf. durch die hierbei erhaltene Flüssigkeit einen Strom von Schwefelwasserstoff geleitet hatten, sättigten sie die erhaltene saure Flüssigkeit mit Zinkoxyd und bekamen beim Abdampfen eine dem gewöhnlichen milchsauren Zink vollkommen gleichende Krystallisation.

Bei 120° verloren die Krystalle 18,2 Proc. an Gewicht. Der Formel $C_3\,H_5\,Zn\,O_3 + {}^3/_2\,H_2\,O$ entspricht ein Wassergehalt von 18,12 Proc. Das trockene Salz lieferte bei der Verbrennung

	Kohlenstoff.	Wasserstoff.
Gefunden	29,1	4,8
Berechnet	29,5	4,1 für die Formel

$$C_3\ H_5\ Zn\ O_3.$$

Nach diesen Resultaten sowie nach dem Aussehen der Krystalle unter dem Mikroskop hatten die Verf. keinen Zweifel mehr über die Identität des dargestellten Zinksalzes mit dem aus der Milchsäure, welche durch Gährung entsteht, aber sie haben doch noch das Kupfer- und Kalksalz dargestellt und untersucht. Wassergehalt, sonstige Zusammensetzung und Krystallform stimmten mit den entsprechenden aus Gährungsmilchsäure erhaltenen Salzen überein.

Die Verf. schliessen daraus, dass auch die früher von ihnen dargestellte Oxybuttersäure[1]) das wahre Homologe der Gährungsmilchsäure sei.

Ueber die Producte der gleichzeitigen Einwirkung von Luft und Ammoniak auf Kupfer

von *E. Peligot.*

Der Verf. hatte schon früher gefunden, dass die blaue Lösung, welche man bei der Einwirkung von Luft und Ammoniakflüssigkeit auf metallisches Kupfer erhält, in hohem Grade die Eigenschaft besitzt, Cellulose, Seide und einige andere organische Stoffe, die den gewöhnlichen Lösungsmitteln widerstehen, aufzulösen. Diese Lösung hat ganz vortheilhaft das basisch schwefelsaure Kupferoxydammoniak von Schweizer ersetzt.

In einem der Akademie Ende 1858 vorgetragenen Berichte hatte der Verf. in jener blauen Lösung die Gegenwart eines durch Salpetersäure gebildeten Kupfersalzes vermuthet. Später beobachtete er, dass die dabei entstehende Säure — salpetrige Säure ist; man könne sich davon überzeugen, wenn man die blaue Lösung mit Salpetersäure sättigt und Silbernitrat zusetzt, es entsteht dann ein krystallinischer Niederschlag von salpetrigsaurem Silber.

Diese Entstehung der salpetrigen Säure war schon früher, ohne dass der Verf. davon wusste, durch Schönbein entdeckt worden.

1) Diese Zeitschr. IV. 367.

Dieser theilt mit, dass sich beim Begiessen von Platinschwamm mit Ammoniak salpetrigsaures Ammoniak bildet, dass dies ferner auch bei Gegenwart von Kupfer entstehen könne.

Schönbein hat das Product, dessen Bildung er mittheilte, nicht aus der Lösung abgeschieden, deshalb liess sich der Verf. nicht davon abhalten, die einmal begonnene Untersuchung dieser sonderbaren Oxydationserscheinungen weiter zu verfolgen.

Die beste Methode, eine bedeutende Quantität der ammoniakalischen Kupferlösung zu erhalten, besteht darin, dass man in grosse Flaschen von 12—15 Liter 12—15 grm. Kupfer und 60 bis 80 C^cm concentrirte Ammoniakflüssigkeit bringt. Das Metall, welches durch Reduction eines Kupfersalzes mit Eisen oder Zink gewonnen sein muss, hängt sich als dünne Schicht an den feuchten Wänden der Flaschen an; nach einigen Minuten tritt Erwärmung ein und die Flasche füllt sich mit einem dicken, weissen Dampfe an, der nach der Condensatiou auf einem kalten und feuchten Gegenstand alle Eigenschaften des salpetrigsauren Ammoniaks zeigt. Erscheint die Reaction beendigt, so entfernt man mit Hülfe eines Blasebalges die Luft aus der Flasche, da sie fast nur noch aus Stickstoff besteht und wiederholt dieselbe Operation noch einigemal, indem man stets darauf bedacht ist, das Metall und die Oxydationsproducte mit der Ammoniakflüssigkeit und Luft in neue Berührung zu bringen. Man dreht dann die Flaschen um, lässt sie austropfen, und spült sie mehrmals mit Ammoniak nach.

Ausser der blauen Lösung, welche man dadurch erhält, entsteht noch ein in Wasser und Ammoniak unlöslicher Körper, welcher stellenweise olivengrüne, braune und gelbe Farben zeigt, und aus einem Gemisch der beiden Oxydationsstufen des Kupfers mit noch übrig gebliebenem metallischen Kupfer besteht. Die blaue Flüssigkeit enthält nur $^1/_4$ oder $^1/_5$ vom angewendeten Kupfer.

Gegenwart eines Ammoniaksalzes beschleunigt auffallend die Reaction; wendet man Ammoniakflüssigkeit an, welche vorher mit Salmiak gesättigt wurde, so zeigt sich nach kurzer Zeit alles Kupfer angegriffen, vorausgesetzt dass die nöthige Luft zutreten kann, und es findet eine vollständige Auflösung desselben statt.

Dampft man bei einer sehr mässigen Temperatur, oder im luftleeren Raume bei gewöhnlicher Temperatur, die blaue aber ohne Zuthun eines Ammoniaksalzes (wodurch die ohnehin schwierige Trennung der Producte noch mehr erschwert würde) bereitete Lösung ein, so erhält man eine Masse, welche stellenweise violett, blau und grün ist; durch kaltes Wasser kann man fast kupferfreies, salpetersaures Ammoniak daraus ausziehen, das aber nicht trocken erhalten werden kann, da es beim Concentriren in Stickstoff und Wasser zerfällt.

Beim Kochen zersetzt sich die blaue Lösung in schwarzes Kupferoxyd und in salpetrigsaures Ammoniak; (wird bei der Darstellung Salmiak zugesetzt, so bleibt beim Eindampfen ein grüner, krystallinischer Rückstand von Kupferoxychlorür).

Durch die gewöhnlichen Lösungsmittel kann man aus dem, beim Eindampfen im leeren Raum oder bei mässiger Temperatur erhaltenen Rückstande die eingeschlossenen Oxydationsproducte nicht erhalten. Durch mit Ammoniak gesättigten Alkohol konnte das Salz, welches das Hauptproduct der Zersetzung bildet, krystallisirt erhalten werden.

Um es in ansehnlicher Quantität darzustellen, dampft man in einer Porzellanschale die blaue Flüssigkeit bei gelinder Wärme zur Trockene; die erhaltene Masse wird pulverisirt, mit kochendem ammoniakalischen Alkohol behandelt und rasch filtrirt; beim Erkalten scheidet sich das Salz in schönen prismatischen, veilchenblauen Nadeln aus. Die Mutterlauge kann dazu dienen, den Rückstand auf dem Filter, oder eine neue, durch Eindampfen erhaltene Salzmasse in gleicher Weise zu behandeln. Der unlösliche Rückstand ist das in der ursprünglichen Lösung enthalten gewesene überschüssige Kupferoxyd.

Die Zusammensetzung des bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten blauen Salzes drückt der Verf. durch die Formel NO_3 CuO NH_4O, HO aus. Auf 100° erhitzt wird es grün und verliert nach und nach all' sein Wasser und sein Ammoniak; um es jedoch gänzlich zu zersetzen, muss man es mehrere Tage bei 120° erhitzen; es bleibt dann wasserfreies, salpetrigsaures Kupferoxyd von der Zusammensetzung: NO_3, CuO zurück.

Die Analyse des salpetrigsauren Kupferoxydammoniaks zeigt Schwierigkeiten, welche den Verf. lange über seine wahre Zusammensetzung im Zweifel liessen. Da sich das Salz beim Erhitzen unter Verpuffung zersetzt, so könne es beim Glühen unmöglich die Quantität Kupferoxyd liefern, welche es enthält. Die Abscheidung dieses letztern durch Aetzkali giebt immer einen zu hohen Gehalt, wenn man auch alle Sorgfalt darauf verwendet, das gefällte Kupferoxyd gehörig auszuwaschen; selbst wenn das Waschwasser ganz frei von Alkalien war, so enthält das bei Rothgluth erhitzte Kupferoxyd doch immer noch eine ansehnliche Menge davon und zeigt eine deutliche alkalische Reaction. Der einzige Weg, zu befriedigenden Resultaten zu gelangen, war der, das Salz mit abgeschrecktem gepulverten Quarz zu glühen; man erhält dann 35,2 % Kupferoxyd, was genau der Formel entspricht.

Etwas salpetrigsaures Kupferoxydammoniak in Papier gewickelt, explodirt auf einem Ambos durch einen Hammerschlag.

Das Salz löst sich leicht in Wasser, unter starker Abkühlung; aus der Lösung entweicht ein Theil des Ammoniak's bei freiwilliger Verdunstung. Dabei erhält man salpetrigsaures Ammoniak und ein grünes, krystallisirtes Salz, dessen Zusammensetzung der Formel:

NO_3, 3 CuO, NH_4O entspricht.

Die Bildung dieses Salzes, das man auch aus der ursprünglichen blauen Lösung erhalten kann, ist ziemlich schwierig, da es durch eine grössere Menge Wasser zersetzt wird.

Schüttet man eine hinreichend grosse Menge Wasser entweder in die blaue Lösung, welche direct durch Kupfer, Luft und Ammoniak erhalten wurde, oder auf die beiden eben beschriebenen Zersetzungsproducte dieser Lösung, so erhält man einen schönen, türkis-blauen Niederschlag von Kupferoxydhydrat, der beim Glühen 80—81,5 % Kupferoxyd hinterlässt, der Formel CuO, HO entsprechen 81,6 %. Es scheint dies dasselbe Hydrat zu sein, das bei der Behandlung eines Kupfersalzes mit überschüssigem Kali oder Natron erhalten wird; aber alle Chemiker wissen, dass das so bereitete Kupferoxydhydrat sich rasch zersetzt; es wird schwarz unter Wasserverlust, selbst wenn man es mit kaltem Wasser wascht; das blaue Oxyd, welches der Verf. wie angegeben erhalten hat, wider-

stehe der Einwirkung des kochenden Wassers; man könne es bis 100° erhitzen, ohne dass es eine Zersetzung erleide. Es halte Spuren von Ammoniak zurück, welche er nicht daraus entfernen konnte, trotz wiederholten Auswaschens, aber dasselbe sei nicht in grösserer Menge vorhanden, als andere fremde Substanzen, die man bei genauer Untersuchung stets in allen Oxyden und in den durch Fällung bereiteten Salzen finde; nur sei es leichter zu erkennen, weil die Reagentien auf Ammoniak sehr empfindlich seien.

Das blaue Kupferoxydhydrat, das der Verf. als eine neue für die Wissenschaft und Industrie nützliche Acquisition betrachtet, absorbirt langsam, ohne die Farbe zu ändern, Kohlensäure aus der Luft. Es selbst bildet einen krystallinischen fein vertheilten Niederschlag, dessen hübsche Färbung für die Malerei und für die Zeug- und Papier-Färberei von Vortheil sein wird, da es sich nicht nur unter den angegebenen Verhältnissen erzeugt, sondern auch durch Fällung eines in vielem Wasser gelösten Kupfersalzes mit einem Alkali nach vorherigem Zusatz von etwas überschüssigem Ammoniak, ferner noch durch Zusatz von Kali oder Natron zu einem, mit einem Ammoniaksalz gemischten Kupfersalz; ebenso auf Zusatz von viel Wasser zu einer schwach ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd gewonnen werden kann. Es bietet also keine Schwierigkeit dar, diesen Farbstoff auf billige Art zu bereiten. Man kann ihn nicht verwechseln mit dem unter dem Namen „Blaue Englische Asche" vorkommenden Farbstoff, dessen Bereitungsart Fabrikgeheimniss ist; die „Blaue englische Asche" ist kohlensaures Kupferoxyd, dessen Farbe gewöhnlich etwas dunkler, aber weniger rein ist, als die des in Rede stehenden Kupferoxydhydrats.

Concentrirte Ammoniakflüssigkeit löst 7 bis 8 % des letztern auf. Diese Lösung sei sicherlich das beste Lösungsmittel für Cellulose und die übrigen mehr oder weniger in dem Reagens von Schweizer löslichen Substanzen. Sie habe den Vortheil, dass die in Lösung befindliche Substanz auf Zusatz einer Säure gefällt werden kann, ohne selbst eine Zersetzung zu erleiden, während, wenn man in gleicher Weise mit der blauen Flüssigkeit verfährt, die man durch Einwirkung von Luft und Ammoniak auf Kupfer erhält, die salpe-

trige Säure, welche frei wird, mehr oder weniger energisch auf die in Lösung befindliche organische Substanz einwirkt.

Uebrigens verdankt die durch die directe Einwirkung von Luft und Ammoniak auf Kupfer erhaltene Lösung ihre Wirkung, die Cellulose aufzulösen, dem Kupferoxyd, das sich einfach in Ammoniak aufgelöst darin vorfindet; denn die Cellulose bilde in Berührung mit reinem salpetrigsaurem Kupferoxydammoniak, das vorher in einer kleinen Menge Wasser gelöst worden, keine Gallerte und verschwinde auch nicht darin, wie dies in der ammoniakalischen Kupferoxydlösung oder in der durch gleichzeitige Einwirkung von Ammoniak und Luft auf Kupfer erhaltenen Flüssigkeit der Fall ist. (Compt. rend. LIII. 209.)

J. Lefort, **Chemische und toxicologische Studien über das Morphium und über dessen Uebergang in thierische Flüssigkeiten.**

(J. Pharm. Chim. [3] XL. 97.)

Der Verf. hat eine Reihe von Versuchen angestellt, welche den Zweck hatten, eine sichere Methode zur Ausmittlung des Morphiums bei Vergiftungen aufzufinden und dessen Durchgang durch den Organismus zu verfolgen. Er hat die von Stas zur gerichtlich-chemischen Untersuchung auf Alkaloide vorgeschlagene Methode in Betreff ihrer Anwendbarkeit für Ermittlung des Morphiums geprüft und glaubt behaupten zu dürfen, dass dieselbe wegen der Unlöslichkeit des Morphiums in Aether unbrauchbar sei. Er hat sich überzeugt, dass beim Schütteln einer morphiumhaltigen alkalischen Flüssigkeit mit Aether dieses nach mehrtägigem Stehen und häufigem Schütteln nur eine unbedeutende Spur des Alkaloids aufgenommen hatte. (Daraus erhellt aber, dass das Morphium nicht ganz unlöslich in Aether ist und man durch öfter wiederholtes Ausziehen am Ende den ganzen Morphiumgehalt einer Flüssigkeit entziehen und leicht in fester Form darstellen kann. Wäre dies nicht möglich, so hätte Stas das Morphium gewiss nicht unter die Alkaloide aufgenommen, welche nach seiner Methode aufgefunden werden können. Jedenfalls hätte der Verf., wenn er eine der besten bis-

her bekannten Methoden als unbrauchbar verwirft, eine brauchbare an die Stelle setzen sollen.)

Er macht noch darauf aufmerksam, dass man zum Zwecke der Entfärbung solcher Flüssigkeiten, in dem das Morphium aufgefunden werden solle, nicht Thierkohle anwenden dürfe, weil diese das Morphium so fest binde, dass es ihr durch fünfmaliges Behandeln sowohl mit kaltem als lauwarmem Alkohol nicht *vollständig* entzogen werden kann. (Auch hier wird ein öfteres als fünfmaliges Behandeln eine vollständige Extraction erreichen lassen.)

Der Verf. unterwirft nun die verschiedenen Reagentien, welche für die Entdeckung des Morphiums empfohlen worden sind, einer Prüfung und findet, dass die *Salpetersäure* nur einen zweifelhaften Werth habe, während die *Eisenoxydsalze* auf concentrirte Lösungen oder festes Morphium angewendet, sichere Resultate liefern. Die *Jodsäure* sei, wenn für sich angewendet, kein sicheres Reagens, aber bei nachherigem Zusatz von Ammoniak erhalte man Farbenerscheinungen, welche nur dem Morphium eigenthümlich seien. Die Empfindlichkeit der Reaction mit Jodsäure und Ammoniak sei so gross, dass das Morphium in 10,000facher Verdünnung noch angegeben werde.

Statt die Reagentien auf Lösungen einwirken zu lassen, zieht es der Verf. vor, das Morphium in fester Form darzubieten. Er erreicht dies, indem er Streifen von reinem Filtrirpapier in die Morphiumlösung eintaucht und trocknet. Nach öfterem Wiedereintauchen des getrockneten Streifens und Wiedertrocknen desselben erhält er am Ende eine solche Anreicherung von Morphium in dem Papierstreifen, dass die Reactionen sehr deutliche Erscheinungen zeigen, die zugleich den Vorzug haben, sich längere Zeit unverändert zu conserviren.

In Bezug auf den Uebergang des Morphiums in thierische Flüssigkeiten fand der Verf., dass in dem Schweiss keine Spur des Alkaloids nachgewiesen werden kann. Im Harn dagegen glaubt er mittelst Jodsäure und Ammoniak unzweifelhaft die Gegenwart des Morphiums dargethan zu haben. Er dampfte grössere Mengen Harn von Personen, die längere Zeit Morphium genommen hatten, unter Zusatz von etwas Essigsäure auf $^1/_{10}$ Vol. ein, filtrirte

und setzte Jodsäure zum Filtrat. Er beobachtete sogleich eine rosarothe Färbung von ausgeschiedenem Jod, welches wie er sagt sowohl von Harnstoff als von Morphium in Freiheit gesetzt sein konnte. Als er aber Ammoniak zusetzte bis die Essigsäure übersättigt war, so trübte sich die Flüssigkeit und färbte sich dann entschiedener rosaroth. Eisenoxyd und Salpetersäure gaben in diesem Fall keine Reaction.

Neubauer macht hierzu in Fresenius Ztschr. anal. Ch. I. 135 die Bemerkung: „Wie man nun diese Nuancen in einem an sich stark tingirten concentrirten Urin wahrnehmen kann, ist mir nicht recht begreiflich und möchte ich daher obige, so einfach und sicher erscheinende Methode doch nicht zur Prüfung eines Urins auf Morphium empfehlen."

S. De Luca, Untersuchungen über das mittelst Wasserstoff reducirte Eisen und über die Art es vor Oxydation zu schützen.

(Compt. rend.. LIII. 202.)

Der Verf. hat eine grosse Anzahl von Proben reducirten Eisens untersucht und alle mehr oder weniger mit fremden Substanzen verunreinigt gefunden. Er wies darin in wechselnden Verhältnissen vorkommend nach: Schwefel, Kieselerde, in Wasser lösliche Salze, kohlenstoffhaltige Substanzen, Eisenoxyd, manchmal sogar Arsen, Kupfer und Phosphorsäure.

In dem unter dem Namen „fer reduit de Quevenne" im Handel vorkommenden Eisen fand er:

Reines Eisen	92,33	Proc.
Wasser	2,76	„
In Wasser lösliche Salze	3,20	„
Schwefel, Kohle, Kieselerde, Kupfer, Arsenik etc.	1,71	„
	100,00	

Dieses Eisen ist in kleine prismatische Flaschen verpackt, stellt ein feines fast schwarzes Pulver dar ohne jeglichen Metallglanz. Es löst sich unvollständig in Säure, unter Hinterlassung eines schwärzlichen Rückstandes. Das sich entwickelnde Wasserstoffgas enthält Schwefelwasserstoff beigemengt. Wenn man das Eisenpulver in

einer Röhre erhitzt, so schlägt sich Wasser an den kälteren Theilen an. Wenn man es mit Wasser schüttelt, so erhält man eine alkalisch reagirende Lösung, welche Natron und Kali enthält.

Der Verf. hat selbst vollkommen reines Eisen darstellen lassen. (Es ist ja nur nöthig ein vollkommen reines Oxyd anzuwenden und das Wasserstoffgas gehörig zu waschen [1]).) Er bewahrt dasselbe zur Dispensation in der Weise auf, dass er bestimmte Gewichtsmengen in kleine Röhren oder Kölbchen einfüllt und diese zuschmilzt. An der ausgezogenen Spitze befindet sich ein Feilstrich, so dass man leicht öffnen kann. Um diesen Feilstrich bei der Aufbewahrung zu schützen, wird er mit etwas Wachs überzogen.

Miscellen.

Verflüchtigung des Morphiums. Décharme und Bérnard haben in den Verbrennungsproducten des Opiums die Gegenwart des Morphiums mit solcher Bestimmtheit nachgewiesen, dass kein Zweifel mehr über die theilweise Flüchtigkeit dieses Alkaloids bestehen könne und die bedeutenden Wirkungen, welche bei Opiumrauchern wahrgenommen werden, auf das in dem Opiumrauch enthaltene Morphium zurückgeführt werden müssen.

(N. Rep. Pharm. X. 466.)

Zersetzung der Schiessbaumwolle. M. Bonet hat gefunden, dass sich die Schiessbaumwolle unter dem Einflusse des zerstreuten Tageslichtes zersetzt in Oxalsäure, Kohlensäure, Ameisensäure und eine in Wasser lösliche gummiartige Substanz. Cyan wurde nicht mit Bestimmtheit nachgewiesen. Die Zersetzung solcher Schiesswolle, welche mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Salpeter dargestellt war, erfolgte weit energischer als die einer andern, welche mit Salpetersäure und Schwefelsäure bereitet war. In beiden Fällen fing die Zersetzung mit der Entwicklung rother Dämpfe an. Chevreul macht hierzu die Bemerkung, dass er schon seit 10 Jahren Schiesbaumwolle im Dunkeln aufbewahre, welche noch nicht die geringste Schwächung ihrer Entzündlichkeit erfahren habe. (Compt. rend. LIII. 405.)

Perlweiss der Fischschuppen. Barreswil hat gefunden, dass das Perlweiss der Fischschuppen, das zur Fabrikation der künstlichen Perlen benutzt wird, dieselben chemischen Eigenschaften zeigt wie das Guanin. Er verspricht weitere Beweise für die Identität dieser beiden Substanzen zu liefern.

(Compt rend. LIII. 246.)

---

1) Vgl. diese Ztschr. IV. 111.

Notiz über neue Körper aus der Benzoesäuregruppe

von *Peter Griess*.

Im Bd. 91 S. 185 der Ann. d. Ch. u. Pharm. hat Gerland eine Methode zur Darstellung der Oxybenzoesäure beschrieben, die im Wesentlichen in der Einwirkung von salpetriger Säure auf eine heisse wässrige Lösung von Amidobenzoesäure [1]) besteht. Ich habe die verschiedensten Versuche gemacht, um nach dieser Methode Oxybenzoesäure zu gewinnen, jedoch meist ohne Erfolg. Im besten Fall erhielt ich ein Nitrooxybenzoesäure enthaltendes Gemenge, aus dem sich die Oxybenzoesäure nur äusserst schwierig abscheiden liess. Diese Schwierigkeit der Darstellung begründet die seltsame Erscheinung, dass die Oxybenzoesäure bis jetzt so wenig studirt ist; obgleich wenn man sie als ein Analogon der Milchsäure ansieht, gerade ihr Verhalten besonders geeignet sein muss, werthvolle Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Frage über die Constitution dieser Säure abzugeben. Ich habe jetzt einen Weg gefunden, auf dem es gelingt, die Oxybenzoesäure mit Leichtigkeit in jeder Quantität zu gewinnen. Mein Verfahren gründet sich auf die Zersetzung der Salpetersäure-Diazobenzoesäure mit kochendem Wasser [2]). Folgende Gleichung versinnlicht den hier statthabenden Process:

---

1) $C_{14}\ H_5\ (NH_2)\ O_4$. Ich glaube, dass diese Formel immer noch die brauchbarste ist, um den chemischen Character dieser Säure zu bezeichnen. Die Ansicht einiger Chemiker, nach welcher die Amidosäuren einbasischer Säuren eine gleiche Constitution wie die Aminsäuren zweibasischer Säuren haben ist bekanntlich von Erlenmeyer als unhaltbar erkannt worden.

2) Vgl. Bd. 120 der Ann. der Ch. u. Ph., wo diese Bildung der Oxybenzoesäure schon wahrscheinlich gemacht wurde.

$$\underbrace{C_{14}\ H_4\ N_2\ O_4,\ NHO_6}_{\text{Salpetersäure-Diazobenzoesäure.}} + 2\ HO = \underbrace{C_{14}\ H_6\ O_6}_{\text{Oxybenzoesäure.}} + NHO_6 + N_2$$

Die so erhaltene Oxybenzoesäure werde ich genau untersuchen. Ich bemerke hier nur, dass sie in mancher Beziehung von der von Gerland beschriebenen Verbindung abzuweichen scheint. Sie ist leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, krystallisirt aus diesen Flüssigkeiten in undeutlichen Blättchen oder Warzen und giebt ein aus Wasser umkrystallisirbares Silbersalz. Mit Phosphorchlorid verwandelt sie sich in eine Chlorverbindung, die mit Wasser wieder Oxybenzoesäure liefert.

Die Versuche, welche ich bisher anstellte, um den Stickstoff für Wasserstoff in Amidoverbindungen einzuführen, erstreckten sich fast ausschliesslich auf Körper, in denen die Gruppe NH_2 nur einmal vorkommt. Ich habe jetzt die salpetrige Säure auch auf einige Körper einwirken lassen, die als Diamidverbindungen zu betrachten sind. Hier scheint die Reaction nicht so einfach zu sein; in der That bin ich noch nicht im Stande für diesen Fall eine einfache Gleichung des Processes aufzustellen. Beispielsweise will ich nur bemerken, dass bei Einwirkung der salpetrigen Säure auf Diamidobenzoesäure[1]) ($C_{14}\ H_4\ (NH_2)_2\ O_4$) sich drei verschiedene sticksstoffsubstituirte Verbindungen zu bilden scheinen. Genauere Angabe über die Natur dieser Körper mögen für jetzt unterbleiben: meine Beobachtungen sind noch zu unvollständig.

Die Amidohippursäure scheint sich der salpetrigen Säure gegenüber als eine Monamidosäure zu verhalten. Löst man sie in Wasser und behandelt man ihre kalte Lösung mit diesem Reagens, so scheidet sich bald eine gelbe Säure in feinen Nadeln aus, deren Zusammensetzung höchst wahrscheinlich der Formel $\left\{\begin{matrix} C_{18}\ H_7\ N_3\ O_6 \\ C_{18}\ H_{10}\ N_2\ O_8 \end{matrix}\right\}$

1) Diese Verbindung ist von Voit dargestellt, jedoch nur unvollständig beschrieben worden. Seine Angabe, dass sie mit Basen keine Salze bildet, beruht auf einem Irrthum. Ein von mir dargestelltes Silbersalz wurde der Formel $C_{14}\ H_3\ (NH_2)_2\ Ag\ O_4$ entsprechend zusammengesetzt gefunden.

entspricht, wonach es Diazo-Amidohippursäure wäre. Sie tritt immer nur in geringer Quantität auf und verschwindet bei fortgesetzter Einwirkung der salpetrigen Säure wieder, indem sie sich in Salpetersäure-Diazohippursäure: $C_{18}\ H_7\ N_3\ O_6,\ NHO_6$ verwandelt. Letztere Verbindung bildet immer das Hauptproduct der Reaction. Sie krystallisirt in schönen weissen Prismen, ist leicht löslich in Wasser und sehr explosiv. Mit Platinchlorid und Goldchlorid bildet die Diazohippursäure schön krystallisirte Doppelverbindungen. Die Goldverbindung wurde bei der Analyse der Formel $C_{18}\ H_7\ N_3\ O_6,\ H\ Cl\ Au\ Cl_3$ entsprechend zusammengesetzt gefunden.

Die Bildung der Diazohippursäure aus Amidohippursäure lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$C_{18}\ H_{10}\ N_2\ O_6 + N\ O_3 = C_{18}\ H_7\ N_3\ O_6 + 3\ HO$$

oder bei Anwendung gegliederter Formeln:

$$\underbrace{C_{14}\ H_4\ (NH_2)\ O_2 .\ C_4\ H_2\ (NH_2)\ O_4}_{\text{Amidohippursäure.}} + NO_3$$

$$= \underbrace{C_{14}\ H_3\ N_2\ O_2 .\ C_4\ H_2\ (NH_2)\ O_4}_{\text{Diazohippursäure.}} + 3\ HO$$

Wie man sieht hat hier die, wenn man will dem Glycocoll zugehörige Gruppe NH_2, durch die salpetrige Säure keine Veränderung erfahren.

Durch Kochen der wässrigen Lösung der Diazohippursäure wird eine neue, in Wasser leicht lösliche Säure erhalten, die ihrer Bildung nach nichts anderes als Oxyhippursäure: $C_{18}\ H_9\ N\ O_8$, sein kann.

Methode zur Darstellung von Chlorsubstitutionsproducten

von *Hugo Müller.*

(Gelesen vor der chemical society London am 16. Januar 1862.)

Als ich vor einiger Zeit eine Reihe von Versuchen begann, welche den Zweck hatten, das Benzol in Phenylalkohol und die entsprehende Säure überzuführen, hatte ich Veranlassung die Einwirkung des Chlors auf Benzol zu untersuchen und in der Verfol-

gung dieses Gegenstandes machte ich einige Beobachtungen, welche ich in Folgendem kurz mittheilen will.

Leitet man Chlor durch Benzol, so wird ein Theil absorbirt, ohne dass eine merkliche Reaction Statt findet; erhitzt man aber zum Sieden, so bildet sich selbst im Dunkeln allmälig ein Gemisch der Verbindungen $C_6 H_6 Cl_2$, $C_6 H_6 Cl_4$ und $C_6 H_6 Cl_6$. Diese Einwirkung des Chlors geht jedoch nur sehr langsam von Statten und ich versuchte daher meinen Zweck anderweitig zu erreichen, indem ich eine Erfahrung in Anwendung brachte, welche ich vor mehreren Jahren bei Gelegenheit der mit Warren De Le Rue gemeinschaftlich ausgeführten Untersuchung der Naphtha von Burmah gemacht hatte. Als wir nämlich damals versuchten, durch Einwirkung von Chlorjod auf die in jener Naphtha enthaltenen flüssigen Homologen des Methylhydrürs Jodverbindungen zu erhalten, in der Weise, wie kurz vorher von Brown die Jodpyromekonsäure dargestellt wurde, zeigte es sich, dass das Chlorjod zwar mit grosser Heftigkeit auf jene Kohlenwasserstoffe wirkte, ohne aber die gewünschten Jodverbindungen zu erzeugen. Wir erhielten bei Anwendung von Chlorjod dieselben Chlorverbindungen, welche wir schon vorher durch Einwirkung des Chlors allein erhalten hatten, nur mit dem Unterschied, dass bei Anwendung von Chlorjod, oder Auflösen des Jods in den Kohlenwasserstoffen und nachherigem Einleiten von Chlor die Einwirkung des letzteren ungleich schneller von Statten geht. Die Vermuthung, dass unter denselben Umständen das Benzol ebenfalls leichter angegriffen werde, hat sich vollständig bestätigt.

Leitet man in eine Lösung von Jod in Benzol trockenes Chlor, so wird dasselbe vollständig absorbirt, indem die dunkel violette Farbe der Lösung in eine braunrothe übergeht, gleichzeitig mit dieser Farbenveränderung (Bildung von Monochlorjod) tritt Entwicklung von Chlorwasserstoff ein und die Bildung des gechlorten Benzol's beginnt. Ist der Chlorstrom ein reichlicher, so tritt Erwärmung ein. Unterbricht man die Operation, so verwandelt sich schon nach kurzer Zeit die braunrothe Färbung des Benzols wieder in eine violette. Nach dieser Methode lassen sich leicht grosse Mengen gechlortes Benzol darstellen und zwar bilden sich hierbei

vorzüglich die flüssigen Verbindungen $C_6 H_5 Cl$, $C_6 H_4 Cl_2$ und $C_6 H_3 Cl_3$. Es verdient hervorgehoben zu werden, dass während die Einwirkung des Chlors allein auf Benzol die Verbindungen erzeugt, die man durch directe Vereinigung des Benzols mit Chlor entstanden betrachten kann, die Gegenwart von Jod die Ausscheidung von Chlorwasserstoff veranlasst, indem sich Substitutionsproducte bilden. Lässt man einen Ueberschuss von Chlor auf Benzol in Gegenwart von Jod einwirken, so erhält man einen in langen Prismen krystallisirenden Körper, welcher von den bis jetzt bekannten Benzolderivaten verschieden ist.

Da ich bei einer andern Gelegenheit auf diese Benzolderivate zurückkommen werde, will ich hier nicht weiter auf dieselben eingehen und mich nur darauf beschränken, die Aufmerksamkeit auf den merkwürdigen Einfluss zu lenken, den die Gegenwart des Jods bei der Einwirkung des Chlors auf organische Verbindungen ausübt.

Ich habe eine Anzahl verschiedenartiger organischer Körper in ihrem Verhalten gegen Chlor in Gegenwart von Jod untersucht und hierbei ohne Ausnahme gefunden, dass das Chlor unter diesen Umständen mit verhältnissmässiger Leichtigkeit sogar auf solche Verbindungen wirkt, die von Chlor allein, selbst unter Mitwirkung von starkem Sonnenlichte nur schwierig angegriffen werden. Ich will hier nur einige Beispiele anführen.

Benzoësäure mit etwas Jod in Chloroform aufgelöst, wird sehr leicht von Chlor angegriffen, indem Chlorwasserstoff frei wird.

Schwefelkohlenstoff, welcher Jod in Lösung enthält, wird in gelinder Wärme schon durch Chlor zersetzt, indem sich Chlorschwefel und Chlorkohlenstoff bilden.

Essigsäure (Eisessig), in welcher Jod aufgelöst ist, wird in der Kälte nicht oder nur sehr langsam von Chlor angegriffen; erwärmt man jedoch die Essigsäure bis zum Kochen, so wird Chlorwasserstoff entwickelt und es bildet sich selbst im Dunkeln leicht Chloressigsäure. Man kann auf diese Weise leicht grosse Mengen von Chloressigsäure bereiten und umgeht dabei die unbequeme Operation im Freien, welche vom Licht abhängend, oft sehr langwierig ist.

Als bei einem Versuch eine grössere Menge Jod angewandt wurde, bildete sich neben der Chloressigsäure auch Jodessigsäure; doch ist es mir bis jetzt nicht gelungen, dieselbe in reinem Zustand abzuscheiden. Bei fortgesetzter Einwirkung von Chlor auf jodessigsäurehaltende Chloressigsäure wird die Jodverbindung allmälig zersetzt, indem $J\ Cl_3$ sublimirt. Ebenso wird die Chloressigsäure durch Chlor in Gegenwart von Jod höher chlorirt und die anfangs erhaltene, bei gewöhnlicher Temperatur feste Chloressigsäure wird in eine Verbindung übergeführt, die selbst bei 0° nicht fest wird. Es scheint dies vorzüglich Bichloressigsäure zu sein, welche aber auch Trichloressigsäure enthält, insofern durch Einwirkung von Ammoniak ein chloroformartiger Körper erhalten wurde [1]).

Obgleich die beobachtete Bildung von Jodessigsäure in dieser Reaction zu der Vermuthung Veranlassung geben kann, dass der Wirkung des Chlors in Gegenwart von Jod, die vorausgehende Bildung einer Jodverbindung als erste Phase zu Grunde liegt und dass erst bei weiterer Einwirkung von Chlor auf diese die Chlorverbindung entsteht, so glaube ich doch, dass in den meisten Fällen das Jod nur als Verdichter des Chlors und in diesem Sinne als Zwischenträger wirkt. Da die Einwirkung des Chlors in Gegenwart von Jod in den meisten Fällen erst in höherer Temperatur vor sich geht, so ist die Bildung der kürzlich von Schützenberger beschriebenen Körper wohl nicht anzunehmen.

Es wäre in diesem Falle die Wirkung des Chlors in Gegenwart von Jod den Reactionen einiger Superchloride, wie die des Antimonchlorids und in manchen Fällen des Phosphorchlorids zu vergleichen, in welchen sich diese Körper wie Gemische von Terchlorid mit freiem Chlor verhalten.

Des Vergleiches halber habe ich auch einige Versuche mit Antimonchlorid gemacht und gefunden, dass dieser Körper auf die oben angeführten Substanzen mit grösserer Lebhaftigkeit reagirt, als es bei Chlor in Gegenwart von Jod der Fall ist und es bildet dieses Reagens vorzüglich die höher gechlorten Derivate.

---

1) Es ist übrigens nicht unwahrscheinlich, dass die Bichloressigsäure mit Ammoniak das dem Chloroform sehr ähnliche $C\ H_2\ Cl_2$ liefert.

Bringt man Benzol in kleinen Mengen zu Antimonchlorid, so tritt bald heftige Reaction ein; es bildet sich unter Chlorwasserstoffentwicklung eine in langen dünnen Prismen krystallisirende Verbindung, welche in Alkohol schwer, etwas mehr in Benzol löslich ist und von alkoholischem Kali nicht angegriffen wird. Es scheint diess dieselbe Verbindung zu sein, welche schon oben erwähnt wurde.

Bernsteinsäure mit Antimonchlorid zusammengebracht, entwickelt bald unter Erwärmung Chlorwasserstoff und es bilden sich zwei von der Bernsteinsäure verschiedene Säuren. Unterstützt man diese Reaction durch Wärme, während man Chlor durch die Mischung leitet, so wird die Bernsteinsäure nach und nach in flüchtige Producte verwandelt. Mit der Untersuchung einiger bei den beschriebenen Reactionen sich bildenden neuen Körper bin ich noch beschäftigt.

Anwendung der Diffusion der Flüssigkeiten zur Analyse

von *Th. Graham.*

(Fortsetzung von Seite 79.)

Scheidung der arsenigen Säure aus Colloïd-Flüssigkeiten.

Die Dialyse lässt sich mit Vortheil anwenden, um arsenige Säure und Metallsalze von Lösungen organischer Substanzen bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen zu scheiden. Dieses Verfahren hat den Vortheil, dass keine metallische Substanz, kein chemisches Reagens irgend einer Art zu der die organischen Substanzen enthaltenden Flüssigkeit gebracht wird. Die Vorrichtung, um dieses Verfahren in Anwendung zu bringen, ist auch äusserst einfach.

Man giesst die die organischen Substanzen enthaltende Flüssigkeit 1/2 Zoll hoch in einen Dialysator, welcher aus einem 10 bis 12 Zoll Durchmesser habenden, mit Pergamentpapier bespannten Reif aus Gutta-Percha besteht. Den Dialysator lässt man dann in einem grösseren Gefäss schwimmen, welches etwa ein 4fach grösseres Volum Wasser enthält, als das Volum der Flüssigkeit in dem

Dialysator beträgt. Nach vierundzwanzig Stunden findet man das äussere Wasser in dem grösseren Gefässe im Allgemeinen farblos; nach dem Concentriren desselben durch Eindampfen kann man zur Anwendung der geeigneten Reagentien, um ein Metall aus der Lösung zu fällen und abzuscheiden, schreiten. Die Hälfte bis drei Viertel der in der auch organische Substanzen enthaltenden Flüssigkeit gewesenen diffusibelen Krystalloïdsubstanzen finden sich im Allgemeinen in dem äusseren Wasser.

Bei den wenigen Versuchen, die im Folgenden zur Erläuterung beschrieben sind, wurde im Allgemeinen der 4zöllige glockenförmige Dialysator angewendet, dessen Scheidewand eine Fläche von 16 Quadratzoll oder etwa $^1/_{1000}$ Quadratmeter hat. Das Volum der in den Dialysator gebrachten Flüssigkeit betrug 50 Cubikcentimeter und bildete also im Dialysator eine 5^{mm} oder 0,2" tiefe Schicht. Das Volum des äusseren Wassers (im grösseren Gefässe) betrug nicht weniger als 1 Liter, oder das 20fache von dem Volum der Flüssigkeit im Dialysator.

1) Eine Lösung von arseniger Säure in reinem Wasser wurde zuerst auf den Dialysator gebracht; das Wasser enthielt 0,5 pC. oder 0,25 Grm. arsenige Säure. Nach vierundzwanzig Stunden wurde der Dialysator herausgenommen, das äussere Wasser in der Wärme concentrirt und dann mit Schwefelwasserstoff gefällt. Es wurden 0,300 Grm. Dreifach-Schwefelarsen entsprechend 0,241 Grm. arseniger Säure erhalten. Es waren somit nahezu 95 pC. von der angewendeten arsenigen Säure innerhalb vierundzwanzig Stunden aus dem Dialysator in das äussere Wasser durch Diffusion übergegangen.

2) Wasser mit $^1/_4$ seines Volums an flüssigem Eier-Albumin und 0,25 Grm. oder 0,5 pC. arseniger Säure wurde nun wie vorher auf den Dialysator gebracht. Das Diffusat gab, nach dem Ansäuern mit Salzsäure mittelst Schwefelwasserstoff gefällt, 0,267 Grm. Dreifach-Schwefelarsen, entsprechend 0,214 Grm. arseniger Säure.

3) Das Wasser erhielt 10 pC. arabisches Gummi und 1 pC. arsenige Säure, von der letzteren nämlich 0,5 Grm. Aus dem Diffusat wurden 0,505 Dreifach-Schwefelarsen, entsprechend 0,406 Grm. arseniger Säure, erhalten. Aus dem Dialysator trat, als er noch einen zweiten Tag im Wasser eingetaucht blieb, eine weitere Menge arseniger Säure aus. Das äussere Wasser enthielt kein Gummi.

Es mag hinzugefügt werden, dass eine ähnliche 1procentige Lösung von arseniger Säure ohne Gummi in derselben Zeit 0,45 Grm. arsenige Säure, d. i. $^9/_{10}$ der ganzen Menge derselben, diffundiren liess.

4) Eine mit heissem Wasser bereitete, 1 pC. Hausenblase und 0,5 pC. arsenige Säure (0,25 Grm.) enthaltende Lösung bildete beim Abkühlen auf dem Dialysator eine Gallerte. Das Diffusat aus dieser Gallerte gab 0,260 Grm. Dreifach-Schwefelarsen, entsprechend 0,209 Grm. arseniger Säure, und keinen Leim. Das Austreten der arsenigen Säure scheint durch den gallertartigen Zustand der Lösung etwas Verzögerung erlitten zu haben, wahrscheinlich in Folge der Hemmung der mechanischen Bewegung in der gallertartigen Schichte und nicht desshalb, weil die Gallerte an sich der Diffusion ein merkliches Hinderniss bot.

Bei einem andern Versuch, welcher in ähnlicher Weise wie der eben beschriebene angestellt, aber vier Tage lang, anstatt nur vierundzwanzig Stunden, dauern gelassen wurde, betrug die Menge des Dreifach-Schwefelarsens 0,320 Grm., entsprechend 0,257 Grm. arseniger Säure.

5) 50 Grm. Eiweiss, mit 0,01 Grm. arseniger Säure in Lösung versetzt, wurden durch Erhitzen coagulirt. Die feste Masse wurde in kleine Stücke zerschnitten und mit 50 Grm. Wasser gemischt auf den Dialysator gebracht; nachdem (wie gewöhnlich) vierundzwanzig Stunden verstrichen waren, gab das Diffusat 0,01 Grm. Dreifach-Schwefelarsen, entsprechend 0,008 Grm. arseniger Säure. Hier betrug die arsenige Säure nur $^1/_{10000}$ der auf den Dialysator gebrachten Masse, und doch wurden $^4/_5$ von ihr wieder erhalten.

6) 100 Grm. Milch, die mit $^1/_{10000}$ arseniger Säure (0,001 Grm.) versetzt waren und in dem Dialysator eine 10^{mm} hohe Schicht bildeten, gaben ein Diffusat, aus welchem 0,010 Grm. Dreifach-Schwefelarsen, entsprechend 0,008 Grm. arseniger Säure, erhalten wurden. Die äussere Flüssigkeit war farblos und liess Nichts von einem Gehalt an Caseïn erkennen; aber sie enthielt selbstverständlich die Salze und den Zucker der Milch.

7) Derselbe Versuch wurde mit dem nämlichen Apparat, aber unter Anwendung von planirtem Papier als Scheidewand, wiederholt. Das Resultat war eine geringe Zunahme in der Menge der wieder erhaltenen arsenigen Säure.

Es ergiebt sich also, dass die arsenige Säure mittelst des Dialysators von Gummi, Leim und flüssigem oder coagulirtem Albumin wie auch von Casein geschieden und in einer die Anwendung von Reagentien zulassenden Lösung erhalten wird.

8) $^1/_2$ Liter dunkelgefärbten Porters, welchem 0,05 Grm. ($^1/_{10000}$) arsenige Säure zugesetzt waren, wurde auf einen reifförmigen Dialysator von 8 Zoll Durchmesser gebracht, und dieser in einem 2 bis 3 Liter Wasser enthaltenden irdenen Gefässe schwimmen gelassen. Nach vierundzwanzig Stunden hatte sich das äussere Wasser schwach gelb gefärbt. Es ergab

nach dem Concentriren mittelst Schwefelwasserstoff gefällt, über die Hälfte der ursprünglich zum Versuch genommenen arsenigen Säure in einem für die Nachweisung derselben geeigneten Zustand.

9) Bei einem ähnlichen Versuche, wo 200 Grm. defibrinirtes Blut mit $^1/_{4000}$ arseniger Säure (0,05 Grm.) angewendet und auf einen ähnlichen Dialysator, wie der zuletzt gebrauchte, für vierundzwanzig Stunden gebracht wurden, liess sich die arsenige Säure aus dem Diffusat mit derselben Leichtigkeit abscheiden und schien eben so reichlich darin enthalten zu sein.

10) Thierische Eingeweide, mit der gewöhnlichen kleinen Menge arseniger Säure versetzt, wurden in kleine Stücke zerschnitten und vierundzwanzig Stunden lang in Wasser von etwa 32° C. digerirt. Das Ganze wurde dann für eben so lange Zeit auf einen Dialysator gebracht. Arsenige Säure diffundirte so frei von Colloïdsubstanzen, dass die Einwirkung von Reagentien durch Nichts gestört wurde. Hohe Temperatur bei dem Digeriren der Eingeweide anzuwenden, ist ganz unnöthig und scheint sogar dem späteren Austreten der arsenigen Säure durch Diffusion eher hinderlich zu sein.

Weinsaures Antimonoxyd-Kali, in der kleinen Menge von $^1/_{10000}$ zu defibrinirtem Blut und zu Milch gesetzt, wurde durch Dialyse mit demselben Resultate, wie die arsenige Säure bei den vorhergehenden Versuchen, geschieden.

Auch *Strychnin* wurde in derselben Weise aus Flüssigkeiten, welche organische Substanzen enthielten, geschieden; die Flüssigkeit auf dem Dialysator war hier beim Beginn des Versuches mit einer kleinen Menge Salzsäure versetzt worden.

Die Dialyse eignet sich somit zu allgemeiner Anwendung für die Darstellung einer Flüssigkeit, welche mittelst chemischer Reagentien auf ein unorganisches oder organisches Gift zu prüfen ist. Alle löslichen Gifte, welches auch ihr Ursprung sei, scheinen Krystalloïdsubstanzen zu sein und gehen demgemäss durch aus Colloïdsubstanzen bestehende Scheidewände.

Ueber den Colloïdal-Zustand der Materie.

Es mag erlaubt sein, noch einmal auf den radicalen Unterschied zurückzukommen, welcher in dieser Abhandlung als zwischen Colloïd- und Krystalloïdsubstanzen bezüglich ihrer innersten Molecular-Constitution bestehend angenommen wurde. Jede physikalische und chemische Eigenschaft ist in jeder dieser Klassen in characte-

ristischer Weise modificirt. Sie erscheinen wie verschiedene Welten der Materie und geben Anlass zu einer entsprechenden Eintheilung der Chemie. Der Unterschied zwischen diesen beiden Arten von Materie ist der, welcher zwischen dem Material eines Minerals und dem einer organisirten Masse besteht.

Der Colloïdal-Character wird durch das Uebergehen in den flüssigen Zustand nicht aufgehoben und ist desshalb mehr, als nur eine Modification des physikalischen Zustandes starrer Substanzen. Einige Colloïdsubstanzen sind löslich in Wasser, wie z. B. Leim und arabisches Gummi; andere sind unlöslich, wie z. B. Gummi Traganth. Einige Colloïdsubstanzen hinwieder bilden mit Wasser starre Verbindungen, wie z. B. Leim und Gummi Traganth, während andere, wie z. B. Gerbsäure, diess nicht thun. In diesen Beziehungen zeigen die Colloïdsubstanzen eben so grosse Verschiedenartigkeit der Eigenschaften, wie die Krystalloïdsubstanzen. Ein gewisser Parallelismus erhält sich zwischen den beiden Classen, ihrer Verschiedenheit ungeachtet.

Alle die bezüglich der Lösung eines Salzes oder einer Krystalloïdsubstanz bekannten Erscheinungen finden sich wohl auch bei der Lösung einer Krystalloïdsubstanz, doch bezüglich des Grades bedeutend abgeändert. Der Vorgang wird verlangsamt; Zeit erscheint in der That als wesentlich für alle Veränderungen von Colloïdsubstanzen. Die Temperaturveränderung, welche sonst gewöhnlich bei Lösungsvorgängen sich zeigt, wird ganz unmerkbar. Die Flüssigkeit ist stets im concentrirten Zustand merklich gummiartig oder zähe. Die Colloïdsubstanz, obgleich oft in grosser Menge von dem Lösungsmittel aufgelöst, ist doch nur durch eine merkwürdig geringe Kraft in Lösung gehalten. Desshalb werden Colloïdsubstanzen im Allgemeinen durch Versetzen ihrer Lösung mit irgend einer Substanz der anderen Classe ausgeschieden und gefällt. Von allen Eigenschaften der Colloïdsubstanzen sind die langsame Diffusion, und dass sie nicht durch Colloïd-Scheidewände hindurchgehen, die diensamsten zur Unterscheidung von Krystalloïdsubstanzen. Colloïdsubstanzen haben schwache chemische Reaction, aber sie zeigen zugleich im Allgemeinen viel Empfindlichkeit gegen flüssige Reagentien, wie bereits dargelegt wurde.

Während lösliche Krystalloïdsubstanzen immer stark schmecken, sind lösliche Colloïdsubstanzen in hohem Grade geschmacklos. Man kann es als fraglich betrachten, ob eine Colloïdsubstanz in den Mund gebracht überhaupt bis an die Enden der Geschmacksnerven kommt, da die letzteren vermuthlich durch eine Colloïdal-Membran geschützt sind, welche für lösliche Substanzen von demselben physikalischen Zustand undurchgänglich ist.

Man hat beobachtet, dass vegetabilisches Gummi in dem Magen nicht verdaut wird. Die Bekleidungen dieses Organs dialysiren die lösliche Nahrung, absorbiren die Krystalloïdsubstanzen und weisen alle Colloïdsubstanzen zurück. Diese Wirkung wird unterstützt durch die dicke Bekleidung von Schleim, welche sich gewöhnlich an den inneren Wandungen des Magens findet.

Die Secretion von freier Salzsäure während der Verdauung, welche zu gewissen Zeiten eine sehr reichliche ist, scheint auf Vorgängen zu beruhen, über welche man noch keine deutliche Vorstellung gewonnen hat. Aber gewisse Colloïd-Zersetzungen sind ebenso unerklärlich nach den gewöhnlichen chemischen Ansichten. Um z. B. die Scheidung der Salzsäure aus dem Eisenchlorid zu erleichtern, wird dieses Salz zuerst, durch einen Zusatz von Eisenoxyd, basisch gemacht. Das verhältnissmässig beständige Eisenchlorid wird durch diese Behandlung zu einem wenig beständigen colloïdalen salzsauren Salz. Die letztere Verbindung wird schon unter dem rein physikalischen Einfluss der Diffusion zersetzt, und spaltet sich auf dem Dialysator zu colloïdalem Eisenoxyd und freier Salzsäure. Die Herbeiführung des Colloïdal-Zustandes bildet möglicherweise bei manchen analogen organischen Zersetzungen eine Phase derselben.

Eine Hinneigung zu freiwilliger Umwandlung, welche manchmal auch bei Krystalloïdsubstanzen beobachtet wird, scheint der anderen Classe von Substanzen allgemein zuzukommen. Die flüssige Colloïdsubstanz wird pectös und unlöslich durch die Berührung mit gewissen anderen Substanzen, ohne sich mit diesen zu verbinden, und oft geht jene Umwandlung schon unter dem blossen Einfluss der Zeit vor sich. Die Substanz, welche den Uebergang in den pectösen Zustand bewirkt, scheint nur etwas, was doch bevor-

steht, zu beschleunigen. Und selbst unter Beibehaltung des flüssigen Zustandes kann eine Colloïdsubstanz sich merklich verändern, anstatt farblos zu bleiben opalisirend werden; und in dem pectösen Zustand kann der Grad des Gewässertseins in Folge innerer Umwandlung ein anderer werden. Wie das allmälige Vorschreiten der Veränderung bei Colloïdsubstanzen durch die Zeit bewirkt wird, bleibt späterer Untersuchung noch vorbehalten.

Das Aequivalentgewicht einer Colloïdsubstanz scheint stets hoch zu sein, wenn auch das Verhältniss zwischen den Elementen der Substanz ein einfaches sein mag. Gummisäure z. B. lässt sich durch die Formel C_{12} H_{11} O_{11} ausdrücken, aber nach den kleinen Mengen Kalk und Kali zu urtheilen, welche zur Neutralisation dieser Säure hinreichen, müssen die wahren Zahlen der Formel mehrmals grösser sein. Es ist schwer zu vermeiden, die Trägheit der Colloïdsubstanzen mit ihren hohen Aequivalentgewichten in Zusammenhang zu bringen, namentlich wo die hohe Zahl durch die Wiederholung einer kleineren Zahl heraus kommt. Die Frage bietet sich als eine naheliegende von selbst dar, ob das Molecül einer Colloïdsubstanz nicht durch das Zusammentreten einer Anzahl kleinerer krystalloïder Molecüle gebildet sein möge und ob die Grundlage des Colloïdal-Zustandes nicht in Wirklichkeit der zusammengesetzte Character des Molecüls sein möge.

Bei der Kieselsäure, welche sowohl als Krystalloïd- wie Colloïdsubstanz in Verbindungen existiren kann, haben wir zwei Reihen von Verbindungen, Silicate und *Co*-Silicate, wo die Säure der letzteren ein viel höheres (in einem Salze 36mal grösseres) Aequivalentgewicht zu haben scheint, wie die Säure der ersteren. Der anscheinend kleine Gehalt an Säure in einer Art von Metallsalzen, wie z. B. in gewissen rothen Eisensalzen, findet seine Erklärung in dem hohen Aequivalentgewicht der darin im Colloïdzustand enthaltenen Basen. Dass eine unlösliche Colloïdsubstanz, wie z. B. Berlinerblau, kleine Mengen der bei seiner Fällung anwesenden Salze mit niederreisst, mag eine ähnliche Erklärung zulassen.

Leim nimmt eine wichtige Stelle als colloïdale Base ein. Diese Base vereinigt sich mit colloïdalen Säuren, unter Bildung einer Classe von beständigen Verbindungen, unter welchen bis jetzt nur

die des Leims mit Gerbsäure bekannt ist. Leim wird vollständig durch eine tropfenweise zugesetzte Lösung von Metaphosphorsäure gefällt, wobei 100 Thl. Leim mit 3,6 Thl. der Säure sich vereinigen; die Verbindung ist eine halb durchsichtige, weiche, elastische, faserigfeste Masse, welche eine auffallende Aehnlichkeit mit Thierfibrin hat. Es ist eine interessante Frage, ob die Metaphosphorsäure eine Colloïdsubstanz ist und als solche in die eben beschriebene Verbindung eingeht, oder ob sie eine Krystalloïdsubstanz ist, worauf der kleine Gehalt der Verbindung an der Säure und das niedrige Aequivalentgewicht der letzteren hinweisen dürften. Leim wird auch durch Carbolsäure gefällt.

An der Stelle der Härte der Krystalloïdsubstanzen, und des Auftretens von Krystallflächen und bestimmter Winkel an denselben, zeigt sich bei den Colloïdsubstanzen eine gewisse Weichheit, und eine mehr oder weniger zugerundete äussere Begrenzung. Das Krystallisationswasser der ersteren ist bei den letzteren durch Gelatinationswasser repräsentirt. Das in den gallertartigen Hydraten enthaltene Wasser wird durch Chevreul passend als durch „Capillaraffinität" zurückgehalten bezeichnet, d. i. durch eine sowohl physikalischen als chemischen Character tragende Anziehung. Während hier zugegeben wird, dass chemische Affinität des niedrigsten Grades sich bis zu Capillarattraction abstufen kann, wird andererseits die Ansicht ausgesprochen, dass der Gehalt an Gelatinationswasser etwas eben so wahrhaft Chemisches ist wie der Gehalt an Krystallisationswasser. Die Verbindung einer Colloïdsubstanz mit Wasser ist allerdings nur eine schwache, aber dies gilt für die Verbindungen der Colloïdsubstanzen im Allgemeinen. Dessenungeachtet können wasserfreie Colloïdsubstanzen gewisse Hydrate von Krystalloïdsubstanzen zersetzen. Das Wasser in Alkohol von grösserer Stärke, als dem spec. Gew. 0,926 entspricht, welches das des nach bestimmtem Verhältniss zusammengesetzten Hydrates $C_4 H_6 O_2 + 6 HO$ ist, befindet sich gewiss in dem Zustand wahrer chemischer Verbindung. Aber selbst Alkohol vom spec. Gew. 0,906, der in einem verschlossenen Gefässe sich befindet, wird durch Berührung mit trockenem Schleim, Leim und Gummi erheblich und selbst durch Berührung mit trockenem Pergamentpapier merklich

entwässert. Auch verdünnter Alkohol, welcher von der atmosphärischen Luft durch eine trockene, aus Schleim, Leim oder Gummi bestehende Scheidewand getrennt ist, wird durch Abdunsten concentrirt, wie bei Sömmering's bekanntem Versuch mit Thierblase. Hier wählt offenbar die Colloïdsubstanz das Wasser sich zur Vereinigung aus, sofern dieses von dem Alkohol ausgeschieden wird und die Colloïdal-Scheidewand durch Verbindung mit auf einander folgenden Molecülen der letzteren durchwandert, bis die äussere Fläche erreicht ist und Verdunstung vor sich geht. Dass eine Colloïdsubstanz in dieser Art durch eine fremdartige Substanz hindurchwandert, kann als eine Veranschaulichung der Cämentations-Erscheinungen betrachtet werden. Eisen und andere Substanzen, welche in der Hitze erweichen, gehen vermuthlich dabei zugleich in den Colloïdal-Zustand über. Diess ist vermuthlich auch bei der Kieselsäure der Fall, wenn sie durch Hitze zu Glas geschmolzen wird, und bei jeder andern glasigen Substanz.

Gallertartige Substanzen zeigen stets eine gewisse Neigung zur Aggregation, wie man an dem gallertartigen Kieselsäurehydrat und Thonerdehydrat sieht. Manchmal ist die Gallerte auch adhäsiv, wie Leim und Schleim. Aber im Allgemeinen sind gallertartige Hydrate, ausser wenn sie in Wasser löslich sind, wenn einmal gebildet, nicht adhäsiv. Getrennte Massen vereinigen sich nicht, wenn in Berührung mit einander gebracht. Dieser Mangel an Adhäsionsvermögen tritt in sehr bemerkenswerther Weise an Payen's Gelose hervor, welche in anderen Beziehungen dem Leim so sehr ähnlich ist. Schichten von Gelose-Lösung, welche man in einem Diffusionsgefäss nach einander abkühlen und gelatiniren lässt, adhäriren nicht an einander.

Selbst das *Eis* zeigt, so paradox diese Angabe auch scheinen mag, bei seinem Schmelzpunkt oder in der Nähe desselben Eigenschaften einer Colloïdsubstanz. Bildet sich das Eis bei Temperaturen, welche einige Grade unter 0° C. liegen, so hat es deutlich krystallinische Structur, wie man an dem aus Wasserdampf, in der Form von Schneeflocken oder Reif gebildeten, oder dem aus verdünnter Schwefelsäure herausgefrorenen Eis (nach Faraday's Beobachtung) stehen kann. Aber Eis, welches sich in Berührung

mit Wasser bei 0° gebildet hat, ist eine homogene Masse mit glasigem Bruch, die keine Krystallflächen zeigt. Diess muss sonderbar erscheinen, wenn man beachtet, wie günstig für Krystallisation die Umstände sind, unter welchen eine Eistafel bei dem Gefrieren eines See's odes Flusses langsam entsteht. Dass, wie Person beobachtet hat, bei dem Erkalten des Eises um einige Grade unter 0° C. immer noch latente Wärme austritt, ist gleichfalls ein Anzeichen, dass dem ersten Erstarren noch eine Molecülar-Aenderung nachfolgt. Ferner hat das Eis, wenn es auch Nichts von der zähen Weichheit des Pechs zeigt, doch solche Elasticität und Neigung zu zerspringen, wie diess an Colloïdsubstanzen beobachtet wird. In den letzterwähnten Eigenschaften zeigt das Eis eine erntfernte Aehnlichkeit mit unvollständig getrocknetem Gummi, mit Leim oder irgend einer anderen festen Gallerte. Eis gehört ferner zu der Klasse der adhäsiven Colloïdsubstanzen. Das Wiederzusammenfügen schmelzender Eismassen, die in Berührung mit einander gebracht sind (Faraday's Regelation), erinnert stark an Colloïdsubstanzen. Eine darauf, dass das Eis als Colloïdsubstanz zu betrachten, gegründete Ansicht über die Plasticität desselben, wie bei den Bewegungen der Gletscher sich zeigt, wird sich leicht von selbst entwickeln.

Ein ähnliches extremes Abweichen von seinem Normalzustand zeigt sich auch bei dem Albumin, diesem in der Klasse der Colloïdsubstanzen eine so hohe Stelle einnehmenden Körper. In Funke's sogenannten Blutkrystallen zeigt eine weiche gallertartige Albuminsubstanz krystallinische Formen. Giebt es eine Thatsache, welche deutlicher den Satz erläutert, dass es in der Natur keine scharf abgeschnittenen Uebergänge giebt und dass die Classificationen niemals absolute sind?

Osmose [1]).

Wenig nur ist in der vorliegenden Abhandlung in Beziehung auf Osmose gesagt worden, diesen bei Colloïdal-Scheidewän-

1) Dieselben Ansichten, welche Graham hier über den Vorgang der Osmose äussert, hat Liebig schon im Jahr 1848 in seiner Schrift „Untersuchungen über die Ursachen der Säftebewegungen im thierischen Körper," Braunschweig bei Vieweg, niedergelegt.

wänden so sehr in Betracht kommenden Gegenstand. Es scheint, dass die Wasserbewegung in der Osmose auf einer Wasseraufnahme und Wasserabgabe in der Substanz der Membran oder Colloïdal-Scheidewand überhaupt beruht, und dass die Diffusion der in das Osmometer gebrachten Salzlösung mit dem osmotischen Erfolg wenig oder nichts Anderes zu thun hat, als dass sie darauf, wie viel Wasser in der Scheidewand enthalten ist, einwirkt.

Die Osmose durch membranartige und andere viel Wasser aufnehmende Scheidewände ist, wenn Lösungen von Colloïdsubstanzen (Gummi z. B.) sich im Osmometer befinden, im Allgemeinen beträchtlich. Aber die Diffusion der Colloïdsubstanz nach Aussen ist immer gering und wohl manchmal gleich Null. In der That trat, als eine unlösliche Colloïdsubstanz, Gummi Traganth, gepulvert in das Osmometer gebracht wurde, rasch so viel Wasser in dasselbe ein, dass das Gummi zu einem voluminösen gallertartigen Hydrat wurde. Hier ist keine Bewegung nach Aussen, also keine doppelte Bewegung möglich.

Der Grad der Wasseraufnahme eines gallertartigen Körpers wird sehr beeinflusst durch die Flüssigkeit, mit welcher derselbe in Berührung ist. Dies ist bei Fibrin und bei thierischer Membran sehr augenfällig. In reinem Wasser nehmen solche Colloïdsubstanzen mehr Wasser auf, als in Lösungen neutraler Salze. Dadurch wird das Gleichgewicht des Wassergehaltes an den beiden Seiten der Membran des Osmometers gestört. Die äussere mit reinem Wasser in Berührung befindliche Seite der Membran nimmt mehr Wasser in sich auf, als die innere Fläche, wenn diese mit Salzwasser in Berührung ist. Wenn die Membran durch ihre ganze Dicke bis zur Innenseite sich mit Wasser gesättigt hat, so empfängt ihr Aufnahmevermögen von dieser aus einen Stoss. Der Grad desselben wird vermindert, und es muss von der Innenseite Wasser abgegeben werden; diess ist die Osmose. Die Berührung mit der salzhaltigen Flüssigkeit ist somit von einer beständigen Katalyse des gallertartigen Hydrats begleitet, durch welche dasselbe zu einem an Wasser ärmeren gallertartigen Hydrat und freiem Wasser gespalten wird. Die innere Oberfläche der Membran des Osmometers schrumpft bei Berührung mit der Salzlösung zusammen, während

die äussere in Berührung mit reinem Wasser sich ausdehnt. Weit entfernt davon, diese Ausscheidung von Wasser zu begünstigen, scheint die Diffusion des Salzes durch die Substanz der Membran hindurch die Osmose zu hindern, indem dadurch die Vertheilung des Salzes durch die ganze Dicke der Membran eine mehr gleichförmige wird. Der Vortheil, welchen Colloïdal-Lösungen dadurch haben, dass sie Osmose bewirken, scheint theilweise auf der geringen Diffusibilität solcher Lösungen und auf ihrem Unvermögen, die Colloïdal-Scheidewand zu durchdringen, zu beruhen.

Fibrin, Albumin und thierische Membran schwellen bekanntlich in Wasser, welches nur kleine Mengen Säure oder Alkali enthält, stark auf. Andererseits tritt, wenn die Menge der Säure oder des Alkali's über einen gewissen, für jede der genannten Substanzen besonderen Punkt hinaus gesteigert wird, Contraction der Colloïdsubstanz ein. Diese Colloïdsubstanzen erhalten durch die Berührung mit verdünnten sauren und alkalischen Agentien das Vermögen, sich mit einer grösseren Menge Wasser zu verbinden und höhere gallertartige Hydrate zu bilden. Selbst Pergamentpapier zeigt in alkalihaltigem Wasser beträchtlichere Vergrösserungen, als in reinem Wasser. Wenn so mit Wasser verbunden und ausgedehnt, lassen die Colloïdsubstanzen äusserst grosse osmotische Empfindlichkeit erkennen. Als Scheidewand angewendet zeigen sie unter anscheinend den allerschwächsten Einflüssen Aufnahme oder Abgabe ihres Gelatinationswassers. Ich will hier nicht versuchen, diesen Wechsel in dem Wassergehalt von Colloïdsubstanzen mit den daraus hervorgehenden osmotischen Wirkungen zu erklären. Solche Erscheinungen gehören der Colloïdal-Chemie an, wo die vorherrschenden Veränderungen in der Zusammensetzung von der Art zu sein scheinen, die man unbestimmt als 'katalytische beschrieben hat. Künftigen Untersuchungen über die katalytische Affinität müssen wir somit für die weitere Erläuterung der Osmose entgegensehen.

Alloxan in einem thierischen Secrete.

Die neuesten Untersuchungen Th. Graham's über die Diffusion, sagt J. Liebig (Ann. Chem. Pharm. CXXI. 80) sind an sich merkwürdig genug, so dass es kaum nöthig ist, die Aufmerksamkeit der Chemiker und Physiologen darauf zu lenken; ich will in dieser Note nur darauf hinweisen, wie ausserordentlich wichtig Graham's neu aufgefundener Weg zur Trennung organischer Verbindungen für die Analyse thierischer Secrete ist. Jedermann, der sich mit dergleichen Materien abgegeben hat, weiss, dass die Untersuchung in der Regel bis zu einer unkrystallisirbaren schmierigen Masse geht, aus der sich durch Alkohol, Aether und Fällungsmittel nichts weiter scheiden lässt. Die Abscheidung der noch darin vorhandenen krystallinischen, Körper macht bei Anwendung der Dialyse nicht die geringste Schwierigkeit mehr. Graham beschrieb bereits eine solche Scheidung der im Harn vorkommenden krystallinischen von den nicht krystallinischen Stoffen; ein Versuch, den ich mit Fleischbrühe (von zwei Theilen Fleisch mit einem Theil Wasser im Wasserbade erhitzt) anstellte, lieferte nach seinem Verfahren ein beinahe ganz farbloses Diffusat, aus welchem sich nach gehöriger Concentration im Wasserbade sehr reine Krystalle von Kreatin absetzten, sowie sich denn alle die andern in der Fleischbrühe vorkommenden krystallinischen Stoffe darin vorfanden.

Unter den von mir angestellten Versuchen lieferte der folgende ein sehr unerwartetes Resultat. Ich hatte zufällig eine Portion des bei einem Darmkatarrh abgehenden gallertartigen Schleimes gesammelt, der in einem Becherglase an der Luft stand, und bemerkt, dass die Flüssigkeit, die an den Glaswänden hinaufgezogen und eingetrocknet war, eine rosenrothe Farbe angenommen hatte. Diess veranlasste mich, die trockene etwas zähe Masse in Wasser aufzuweichen und in eine etwa $1\frac{1}{2}$ Zoll weite, mit Pergamentpapier verschlossene Glasröhre zu bringen, die in destillirtes Wasser gestellt wurde.

Nach 24 Stunden zeigte dieses Wasser folgende Reactionen: Es war farblos, von schwach salzigem Geschmack und gab auf einem Platinblech eingetrocknet und erhitzt einen rothen Fleck. Eine

Portion davon mit einem Tropfen Blausäure und dann mit Ammoniak versetzt gab beim Stehen und sogleich beim Reiben der Glaswand in der Flüssigkeit mit einem Glasstab feine weisse Nadeln von Oxalan; mit Schwefelwasserstoffwasser vermischt trübte sich die Flüssigkeit durch Abscheidung von Schwefelmilch und gab dann mit Barytwasser einen violettblauen Niederschlag; etwas eingetrocknet und mit Ammoniak versetzt bildete sich nach einiger Zeit gallertartiges mikomelinsaures Ammoniak. Die Anwesenheit von Alloxan in dem erwärmten Schleim ist hiernach nicht zu bezweifeln; ein Anderes ist freilich die Frage, ob das Alloxan nicht zufällig in das Glas mit dem Darmschleim gekommen ist; ich habe nicht den entferntesten Anhaltspunkt zu einer solchen Vermuthung, denn der Ursprung des Schleims ist mir genau bekannt und weder ich noch einer meiner Assistenten hat seit Monaten in meinem Laboratorium mit Alloxan gearbeitet. Wäre ich in der Lage mir das Material wieder zu verschaffen, so würde die Frage natürlich sogleich entschieden worden sein; so aber kann diese Notiz nur dazu dienen, um andere, denen sich die Gelegenheit darbietet, zu einem Versuch über das Vorkommen von Alloxan in Secreten, die bei Entzündungen ausgeschieden werden, zu veranlassen.

Da das Alloxan ein Zwischenproduct ist, welches sich beim Uebergang der Harnsäure in Harnstoff unter allen Umständen bilden muss, so kann man sich eigentlich nur darüber wundern, dass man ihm bei Untersuchungen bis jetzt nicht begegnet ist. In Blut und Fleischbrühe habe ich es bis jetzt vergeblich aufgesucht. Die Fleischbrühe trübt sich zwar mit Schwefelwasserstoff, wenn sie längere Zeit damit steht, allein diese Schwefelausscheidung muss einen andern Grund haben.

Ein bequemes Verfahren zur Darstellung des Asparagins

von *A. Buchner*[1]).

Die Versuche, welche ich bisher über die Anwendung der dialytischen Methode Graham's zur Analyse von Pflanzenauszügen anstellte und anstellen liess, haben mehrere ganz interessante Resultate geliefert, welche ich später ausführlicher mitzutheilen gedenke. So fand ich u. A., dass diese Methode die bequemste und beste zur Darstellung des Asparagins aus dem Eibischschleime ist. Setzt man den zähen, dicken wässrigen Auszug der Eibischwurzel der dialytischen Wirkung des Pergamentpapieres auf die in den beiden vorhergehenden Artikeln beschriebene Weise aus, so findet man nach 1—2 Tagen so viel Asparagin durch das Pergamentpapier hindurchgegangen, dass das Wasser nach gehörigem Verdampfen eine verhältnissmässig reichliche Krystallisation von Asparagin giebt. Ersetzt man das erste Wasser durch neues, so liefert nach hinlänglicher Dauer der Dialyse auch dieses eine nicht unbedeutende Menge schöner Asparagin-Krystalle, welche man nur zwischen Fliesspapier zu pressen und einmal umzukrystallisiren braucht, um sie vollkommen rein zu erhalten.

Die syrupdicke, bräunlich gefärbte Mutterlauge, mit deren näherer Untersuchung ich jetzt beschäftigt bin, röthet Lackmus, schmeckt stark salzig und besitzt den specifischen Eibischgeruch in hohem Grade. Sie enthält u. A. eine grosse Menge Kali- und Kalksalze mit Pflanzensäure, auch schwefelsaures Kali und etwas Chlorkalium. Zucker scheint nur in sehr geringer Menge darin vorhanden zu sein.

Ueber die ammoniakhaltigen Ruthenbasen

hat *Dr. C. Claus* im Acad. Bullet. von St. Petersburg IV. 453 eine ausführliche Abhandlung veröffentlicht, aus welcher wir nur einige Punkte herausgreifen. Er verbreitet sich zunächst über die Ansichten, welche man bisher über die Zusammensetzungsweise der Ammoniakbasen der Platinmetalle gehabt hat, und theilt dann seine eigene specielle über die Ruthenbasen mit. Er betrachtet sie zu-

---

1) Als Separatabdruck vom Ve.:t mitgetheilt.

sammengesetzt aus einem aus Ammoniak und Ruthenin copulirten Radical. Es gebe deren zwei verschiedene; $\widehat{NH_3Ru}$ und $2\widehat{NH_3Ru}$,[1]) welche er beziehungsweise Ruthenamiak und Ruthenbiamiak nennt, mit diesen kann sich nach ihm 1 Aeq. Chlor oder 1 Aeq. Sauerstoff verbinden. Die Verbindungen, deren Darstellung, Eigenschaften und Analyse er mittheilt, stellen wir in Folgendem zusammen:

$2\ \widehat{NH_3Ru}Cl + 3HO$, Ruthenbiamiakchlorid.

$2\ \widehat{NH_3Ru},Cl + PtCl_2$, Ruthenbiamiakchlorid-Platinchlorid.

$2\ \widehat{NH_3Ru}O,SO_3 + 4HO$ Schwefelsaures Ruthenbiamiakoxydul.

$2\ \widehat{NH_3Ru}O,NO_5 + 2HO$ Salpetersaures Ruthenbiamiakoxydul.

$2\ \widehat{NH_3Ru}O,CO_2 + 5HO$ Kohlensaures Ruthenbiamiakoxydul.

$2\ \widehat{NH_3Ru}O + 5HO$ Ruthenbiamiakoxydul (die freie Base).

In der zweiten Abtheilung seiner Abhandlung bespricht Verf. die verschiedenen Methoden, welche bisher zur Darstellung des rothen Ruthensalzes $= NH_4\,Cl\,Ru\,Cl_2$ und zur Aufschliessung des Osmium-Iridiums angegeben worden sind, und giebt dann in sehr ausführlicher Beschreibung seine neuerdings aufgefundenen Methoden, nach welchen die Aufschliessung des Osmium-Iridiums sowie die Darstellung des rothen Ruthensalzes weit leichter wie bisher gelänge. Der Raum dieser Zeitschrift gestattet uns leider nicht die Einzelnheiten mitzutheilen, wir verweisen desshalb auf die sehr interessante Originalabhandlung.

In einem Schlusswort spricht der Verf. die Ansicht aus, dass das Osmiocyankalium, welches Martius[2]) als Ausgangspunkt für die Darstellung anderer Osmiumcyanverbindungen genommen hat, Beimengungen von Blutlaugensalz enthalten haben müsse. Martius gab an, dass das erwähnte Salz gelb von Farbe gewesen. Er, der Verf., habe früher auch ein solches Salz auf ähnliche Weise wie Martius dargestellt. Als er es aber später aus Cyankalium und Am-

1) Wird wohl besser geschrieben $\widehat{(NH_3)_2Ru}$.

2) Diese Zeitschr. IV. 347.



monium-Osmiumchlorid gewonnen, habe er es frei von Eisen in schönen, dicken, grossen, farblosen quadratischen Tafeln, deren Kanten durch die Octaëderflächen abgestumpft gewesen, erhalten. Ganz so verhalte es sich mit dem Rutheniocyan-Kalium. Mit Blutlaugensalz dargestellt sei es gelb, mit Cyankalium bereitet aber farblos.

Ernst Baudrimont. 1) Ueber die Einwirkung von Phosphorchlorid auf eine Anzahl chemischer Elemente, 2) über die Darstellung des Phosphorsulfochlorids, 3) über zwei neue Körper Phosphoroxybromid und Phosphorsulfobromid.

(Bullet. soc. chim. Paris 1861. 117.)

Phosphorchlorid (PCl_5) wirkt auf Kohlenstoff und auf Brom nicht ein; aber es scheint auf Jod einzuwirken. Es greift Schwefel und Selen an. Bei Einwirkung auf dieses letztere entstehen zwei Flüssigkeiten, Phosphorchlorür und Selenchlorür:

$$PCl_5, + 4Se = PCl_3, + 2\ (Se_2Cl).$$

Selbst bei einem Ueberschuss von Phosphorchlorid entstehe niemals Selenchlorid $SeCl_2$. Es gelang auch dem Verf. nicht, eine dem Chlorschwefelphosphor analoge Verbindung Chlorselenphosphor PCl_3Se_2 darzustellen.

Phosphorchlorid wirkt lebhaft auf Metalle ein, auf Ag, Pb, Cu, Fe, Zn, Hg etc., indem es dieselben in Chlorüre verwandelt, während es selbst zu Phosphorchlorür reducirt wird.

Ist von manchen Metallen ein bedeutender Ueberschuss vorhanden (Al, Sb), so entsteht freier Phosphor, oder eine Verbindung desselben mit dem Metalle (Na, Zn). Ferner scheint PCl_5 mit einigen flüchtigen Chlorüren gepaarte Verbindungen einzugehen.

Verf. giebt an, wie man mit Leichtigkeit grössere Mengen von Chlorschwefelphosphor $PCl_3\ S_2$ erhalten könne. Man mischt PCl_5 mit Schwefelantimon (beide gröblich gepulvert), die Reaction $3PCl_5 + 2SbS_3 = 3PCl_3S_2 + 2SbCl_3$, findet ganz von selbst statt. Erhitzt man auf 180°, so geht PCl_3S_2 über, gleichzeitig aber auch etwas Antimonchlorür. Letzteres kann man durch Schütteln mit kaltem salzsäurehaltigen Wasser entfernen; hierauf wird PCl_3S_2 mit Chlorcalcium einer zweiten Destillation unterworfen.

Verf. hat zwei neue Verbindungen dargestellt, nämlich Phosphoroxybromid und Phosphorsulfobromid. Die erstere ist fest, krystallinisch, farblos, leicht schmelzbar, und unzersetzt flüchtig, an feuchter Luft raucht sie; Wasser zersetzt dieselbe in Phosphorsäure und Bromwasserstoffsäure. Die Analyse ergab genau die Zusammensetzung $PBr_3\,O_2$. Man erhält sie durch Destillation von Phosphorbromid mit geschmolzener (?) Oxalsäure,

$$PBr_5, + C_4\ H_2\ O_8 = PBr_3\,O_2 + 2\,Br\,H + 2\,C\,O + 2\,CO_2.$$

Bei der Darstellung legt sich das Phosphoroxybromid im Hals der Retorte an; man unterwirft es neuer Destillation.

Phosphorsulfobromid ist fest, gelblich, sehr dicht, raucht an der Luft, und hat einen stechenden Geruch. In der Hitze erleidet es eine theilweise Zersetzung. Durch Wasser wird es ebenfalls allmälig zersetzt; seine Zusammensetzung entspricht der Formel PBr_3S_2.

Man erhält es:

1) durch Einwirkenlassen von trockenem Schwefelwasserstoff auf Phosphorbromid

$$PBr_5 + 2\,HS = PBr_3\,S_2 + 2\,BrH.$$

2) durch Destillation eines Gemenges von PBr_5 und Schwefelantimon

$$3\,PBr_5 + 2\,SbS_3 = 3\,PBr_3S_2 + 2\,Sb\,Br_3$$

3) durch directe Vereinigung eines Aequivalentes PBr_3 mit zwei Aequivalenten Schwefel.

Im Laufe seiner Untersuchungen hat Verf. constatirt, dass sich das Phosphorbromid durch Einwirkung der Wärme besonders in einer Atmosphäre von Kohlensäure grade auf zersetzt in 2 Aeq. Brom und das flüssige PBr_3.

E. Baudrimont. Ueber einige durch Phosphorchlorid gebildete Doppel-Chlorüre.

(Bull. soc. chim. Paris, 1861. 118.)

Verf. hat der chemischen Gesellschaft am 13. December 1861 die Resultate seiner Untersuchungen über die Verbindungen, welche man aus Phosphorchlorid mit andern Chlorüren erhält, mitgetheilt. Er bespricht zuerst eine directe Verbindung PCl_5, Se Cl_2, also Phosphor- und Selen-Chlorid. Sie ist schön orangefarben. Erhitzt man sie bis zu ihrem Siedepunkt, so wird sie vorübergehend schön zinnoberroth. Verf. konnte PCl_5 auch mit JCl vereinigen; die Formel dieser Verbindung ist PCl_5, JCl. Auch diese ist orangefarben und kann durch Destillation in schönen, nadelförmigen Kryställchen erhalten werden, welche ausserordentlich rasch Feuchtigkeit aus der Luft aufnehmen, und stark ätzende Eigenschaften besitzen.

Man könne sie erhalten:

1) durch Einwirkenlassen von J auf $PCl_5 + 3\ PCl_5 : 2\ J = 2\ (PCl_5,$ $JC + l)PCl_3$.

2) durch directe Vereinigung von PCl_5 mit JCl.

3) durch directe Vereinigung von PCl_3 mit Jodchlorid JCl_3 $PCl_3, + JCl_3 = (PCl_5,\ JCl)$.

4) indem man PCl_5 auf JCl_3 einwirken lässt, wobei Cl frei wird.

$$PCl_5 + JCl_3 = (PCl_5,\ JCl) + 2\ Cl.$$

Verf. hat ferner Doppel-Chlorüre erhalten, indem er Aluminium, Zinn, Eisen mit PCl_5 zusammenbrachte, von der Zusammensetzung PCl_5, $Al_2\ Cl_3$; und PCl_5, $Fe_2\ Cl_3$ (Verbindungen, welche schon von Weber[1]) angegeben wurden); ferner eine andere Verbindung PCl_5, 2 (Sn Cl_2), welche schon von Casselmann[2]) bei einer andern Gelegenheit erhalten worden war.

Ferner legte Verf. der chemischen Gesellschaft eine Verbindung von der Zusammensetzung PCl_5, $PtCl_2$ vor, welche er durch

1) Pogg. Ann. CVII. 325. E.

2) Ann. Chem. Pharm. LXXXIII. 257. E.

Sublimation eines Gemenges von PCl_5 mit Platinschwamm in mässiger Hitze erhalten hatte.

Verf. legt viel Gewicht auf diesen Vorgang, da dies nach ihm das erste Beispiel von der Bildung einer Platinverbindung sei, welche grösstentheils flüchtig ist; es finde nämlich bei nochmaliger Sublimation dieser Verbindung nur eine theilweise Zersetzung statt.

In Berücksichtigung der leichten und raschen Einwirkung von PCl_5 auf metallisches Platin, glaubt Verf. es könne vielleicht vortheilhaft sein, bei Gewinnung des Platins aus den Erzen, das Königswasser durch PCl_5 zu ersetzen.

Monnet. Ueber einige Farbenreactionen des Phenols.

Rep. chim. appl. IV. 7.

Berthelot hat in dem Repertoire de Chimie eine Mittheilung veröffentlicht über den blauen Farbstoff, den man in ziemlich beträchtlicher Menge erhält, wenn man Chlorkalk auf phenylsaures Ammoniak einwirken lässt. Béchamp hatte daraus geschlossen, dass Anilin nur dann eine blaue Färbung zeigt, wenn es Phenol enthält. Nach Monnet ist diese Behauptung nicht richtig. Eine Mischung von schwefelsaurem Anilin und Chlorkalk, in sehr verdünnter Lösung, erzeugt einen blauen Farbstoff, und taucht man ein Seidensträngchen hinein, so färbt sie sich rasch blau. Aber diese Farbe wird sehr leicht zersetzt; schon an der Luft wird sie violett, und es scheidet sich eine braune harzartige Masse ab. Wenn man die blaugefärbte Seide rasch trocknet, und sie nachher mit Benzin digerirt, so nimmt dies nichts von der blauen Farbe auf; setzt man die Seide aber einige Stunden der Luft aus, so nimmt sie bald eine blass violette Farbe an. Wiederholt man nun das Behandeln mit Benzin, so nimmt dies eine beträchtliche Menge eines braunen Körpers auf, während die Seide lebhaft und rein violett gefärbt bleibt.

Monnet stellte seine Untersuchungen besonders mit Phenylschwefelsäure an, welche man mit Leichtigkeit durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf Phenol erhält.

Giesst man einige Tropfen einer Eisenchloridlösung in eine sehr verdünnte Lösung von Phenylschwefelsäure, so entsteht nach Gerhardt eine prächtig violette Flüssigkeit, die man jedoch noch nicht rein und concentrirt erhalten konnte, um Stoffe damit zu färben.

Lässt man in der Kälte längere Zeit Stickoxydgas auf Phenylschwefelsäure einwirken, so tritt je nach der Concentration zuerst eine rothe, dann eine violette und endlich ein blaue Färbung ein. Diese Farben unterscheiden sich aber dadurch von den übrigen Reactionen des Phenols, dass sie nur bei Gegenwart starker Säuren bestehen, und dass sie ausserdem nur geringe Anwendbarkeit zum Färben zeigen. Durch Wasser werden sie gelb opalisirend, und auf Zusatz von Ammoniak entsteht eine mehr oder weniger grünlichblaue, aber immerhin sehr schöne Färbung.

Jodstärke zeigt eine sonderbare Einwirkung auf Phenylschwefelsäure. Mischt man 15 grm. derselben mit 25 grm. Phenylschwefelsäure, so wirken beide in der Kälte nicht auf einander ein, und mischen sich auch nur unvollkommen, erhitzt man auf 130° C, so beginnt die Einwirkung; es entwickeln sich Joddämpfe in reichem Maasse, welche man durch Kochen austreiben kann. Nimmt man den Kolben vom Feuer, so findet man eine syrupartige, orangegelbe Masse darin, welche durch Säuren intensiv gelb wird.

Durch verdünnte Alkalien erhält man daraus sogleich eine schöne, rothe Farbe, welche einer Lösung von Anilinroth ähnlich sieht. Dieser Körper zeigt die grösste Aehnlichkeit mit der Rosolsäure.

Ueber eine Veranlassung zu Täuschungen bei Untersuchung von schwefelsaurem Chinin.

(Rep. chim. appl. IV. 7.)

In der Sitzung der Soc. de Pharm. am 4. October 1861 hat Reveil im Namen Berjot's folgende Thatsache mitgetheilt:

Die zur Visitation der Apotheken in Caën beauftragte Commission hatte fast in allen dortigen Apotheken das schwefelsaure Chinin verworfen: sie erachtete es für cinchoninhaltig, weil bei

der Reaction nach Bussy und Guibourt die ätherische Schicht nach einigen Secunden opalisirte und eine gelatinöse Consistenz annahm. Als Berjot zeigte, dass diese Erscheinung bei demselben Präparat nicht immer einträte, wurde das Chinin nicht weggenommen; es handelte sich aber nun darum zu untersuchen, worin diese scheinbare Anomalie ihren Grund hatte. Sarradin und Poggiale theilten nachher mit, Militärapotheker Roger in Caën habe gefunden, dass man bei der in Rede stehenden Prüfung keinen reinen Aether anwenden dürfe, sondern solchen, der mit einigen Procenten Alcohol vermischt sei; die Gegenwart dieses letzteren befördere die Lösung des Chinins, ohne die Fällung des Cinchonins zu verhindern. Wenn man reinen Aether anwende, so löse sich Chinin durch die bei der Zersetzung des Sulfats durch Ammoniak oder Soda stattfindende Temperaturerhöhung auf, falle[1]) aber bald darauf wieder nieder, und verursache so das Gelatiniren der ätherischen Schicht. So erklärte sich der Unterschied in den Resultaten welche einerseits mit dem Aether der Visitations-Commission, andererseits mit dem aus der Apotheke Berjots erhalten wurden.

C. F. Schönbein, Ueber die empfindlichsten Reagentien auf das Wasserstoffsuperoxyd.

Zeitschr. anal. Chemie. 1. 9.

Die Ermittelung der Thatsache, dass in vielen Fällen der langsamen Oxydation unorganischer und organischer Materien, finde sie in reinem oder atmosphärischem Sauerstoff statt, Wasserstoffsuperoxyd sich bildet, verdanke man der Auffindung höchst empfindlicher Reagentien auf diese merkwürdige Verbindung und obwohl dieselben schon vor einiger Zeit näher beschrieben wurden, so dürfte doch eine summarische Angabe derselben am Orte sein.

---

1) Dieser Fall kann nur eintreten, wenn zu wenig Aether angewendet wurde (gewöhnlich findet man das 12fache Gewicht von dem verwendeten Chininsulfat empfohlen) oder wenn durch die Temperaturerhöhung Aether verdunstet. Dann wäre es nur nöthig die mit Ammoniak versetzte Flüssigkeit erst abzukühlen ehe man den Aether zusetzt. E.



Die durch diese Reagentien hervorgerufenen Erscheinungen beruhen auf dem Vermögen des Wasserstoffsuperoxydes, unter gegebenen Umständen sowohl oxydirende als reducirende Wirkungen hervorzubringen. Es sei aber nur dann mit Sicherheit auf die Anwesenheit von HO_2 zu schliessen, wenn beide Arten von Wirkungen erhalten werden.

1. Jodkaliumkleister und Eisenoxydulsalzlösung. Stark mit Wasser verdünntes HO_2 scheidet aus dem Jodkalium entweder gar kein Jod mehr aus oder thut dies nur höchst langsam, je nach dem Grade seiner Verdünnung, woher es kommt, dass Jodkaliumkleister von ihm entweder gar nicht oder nur langsam gebläut wird. Anders ist das Verhalten bei Anwesenheit selbst sehr kleiner Mengen einer Eisenoxydulsalzlösung. Wasser, welches $^1/_{50000}$ HO_2 enthält, wenn mit etwas verdünntem Jodkaliumkleister versetzt, bläue sich nicht mehr von selbst, augenblicklich aber und auf das Tiefste beim Zufügen einiger Tropfen einer stark verdünnten Lösung irgend eines Eisenoxydulsalzes. Wasser mit nur einem Halbmilliontel HO_2 bringe unter diesen Umständen noch eine deutliche Bläuung hervor, die zwar nicht mehr augenblicklich eintritt, doch aber nicht lang auf sich warten lässt. Noch deutlich wahrnehmbar sei die eintretende Färbung des Kleisters selbst dann, wenn das Wasser nicht mehr, als ein Milliontel Wasserstoffsuperoxyd enthält, in welchem Fall selbstverständlich ein etwas grös[illegible]umen der HO_2-haltigen Flüssigkeit angewendet werden [illegible]nen grossen Einfluss auf die Empfindlichkeit des Doppelreagens übe die An- oder Abwesenheit selbst kleiner Mengen freier Säure aus. Wenn obigen Angaben gemäss Wasser, welches $^1/_{50000}$ HO_2 enthält, den Jodkaliumkleister beim Zufügen einiger Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung noch augenblicklich tief bläut, so wird das gleiche Wasser, auch nur schwach durch Schwefelsäure u. s. w. angesäuert, diese Wirkung nicht mehr hervorbringen, woraus erhelle, dass die auf HO_2 zu prüfende Flüssigkeit neutral sein muss, wenn geringe Mengen entdeckt werden sollen. Wasser, welches $^1/_{10000}$ HO_2 enthält und etwas angesäuert ist, bläut allerdings noch sofort den Jodkaliumkleister, obgleich schwächer, als dies das gleiche säurefreie Wasser thut. Der angewendete Jodkaliumkleister besteht aus

einem Theile reinsten Jodkaliums, 20 Theilen Stärke und 500 Theilen Wasser und die gebrauchte Eisenoxydulsalzlösung enthält $^1/_4$ % Eisenvitriol. Wie man sieht, beruht die beschriebene Reaction auf einer oxydirenden Wirkung, welche das Wasserstoffsuperoxyd unter dem Einfluss eines Eisenoxydulsalzes auf das Jodkalium hervorbringt in Folge deren Jod in Freiheit gesetzt wird.

2. Kaliumeisencyanid- und Eisenoxydsalzlösung. Frühern Versuchen des Verf. gemäss wird aus einem Gemisch der Lösung der beiden genannten Salze durch das Wasserstoffsuperoxyd unter Entbindung von Sauerstoffgas Berlinerblau gefällt. Da schon sehr kleine Mengen Berlinerblau verhältnissmässig grosse Quantitäten Wasser augenfälligst bläuen, so kann auch das erwähnte Gemisch dazu dienen, äusserst kleine Mengen von HO_2 im Wasser nachzuweisen. Es wird in eine frisch bereitete wässrige Lösung des rothen Blutlaugensalzes, welche ein Tausendtel Cyanid enthält, so viel einer verdünnten Eisenoxydsalzlösung gegossen, bis die Flüssigkeit eine merklich starke braune Färbung zeigt. Vermischt man ein Volumen dieser Flüssigkeit mit einem Volumen Wasser, welches $^1/_{50000}$ HO_2 enthält so grünt sich erst das Gemisch und wird, in Folge des sich ausscheidenden Berliner Blaues bald stark gebläut. Auf die angegebene Weise lässt sich im Wasser noch ein Halbmilliontel HO_2, ja selbst noch viel weniger augenfälligst nachweisen; auch diese Reaction wird durch die Anwesenheit freier Säuren im HO_2-haltigen Wasser wesentli[illegible] gehemmt, wesshalb dasselbe genau neutralisirt sein muss, we[illegible] sehr kleine Mengen des Superoxydes durch das Doppelreagen[illegible] noch angezeigt werden sollen.

3. Kalipermanganatlösung. Es ist wohl bekannt, dass die kleinsten Mengen dieses Salzes verhältnissmässig sehr grosse Volumina Wasser stark röthen; Wasser, das ein Hunderttausendel Permanganat enthält, erscheint schon merklich stark gefärbt und an Wasser mit nur einem Milliontel Salzgehalt bemerkt das Auge noch deutlich einen Stich in's Röthliche.

Wird zu gesäuertem Wasser mit $^1/_{50000}$ Gehalt an HO_2 so viel ebenfalls gesäuerte und stark verdünnte Permanganatlösung getröpfelt, bis das Gemisch eben noch deutlich geröthet erscheint, so

verschwindet diese Färbung rasch und es zeigt sich, dass Wasser mit nur einem Milliontel Superoxyd noch merklich entfärbend auf das gelöste und angesäuerte Permanganat einwirkt, obwohl nicht mehr augenblicklich. Um jedoch noch so kleine Mengen Wasserstoffsuperoxyd zu erkennen, ist nothwendig, dass man grössere Quantitäten HO_2-haltigen Wassers anwende, weil begreiflicher Weise an dem grösseren Volumen einer solchen Flüssigkeit noch Färbung und Entfärbung deutlich sich wahrnehmen lässt, was an einem kleineren nicht mehr möglich ist.

Wie nun das Kalipermanganat unter die empfindlichsten Reagentien auf das Wasserstoffsuperoxyd zu zählen ist, so kann dasselbe auch zur quantitativen Bestimmung von HO_2 angewendet werden. Da ein Aequivalent des in schwefelsäurehaltigem Wasser gelösten Salzes zu seiner vollständigen Entfärbung fünf Aeq. Wasserstoffsuperoxyd erfordert, so lässt sich, wie man leicht einsieht, auf diese Thatsache ein volumetrisches Verfahren gründen, durch welches sehr kleine Mengen Wasserstoffsuperoxyd noch mit Genauigkeit bestimmt werden können. 160 Theile gelöstes Kalipermanganat werden durch 85 Theile Wasserstoffsuperoxyd völlig entfärbt.

4. Indigotinctur und Eisenoxydulsalzlösung. Die stark färbende Kraft des in Schwefelsäure gelösten Indigo's kennt Jedermann. Der Verf. hat wiederholt bemerkt, dass diese Indigolösung selbst durch concentrirteres Wasserstoffsuperoxyd nur allmälig, ungleich rascher dagegen unter dem Einflusse eines Eisenoxydulsalzes zerstört werde. Wasser, welches $^1/_{50000}$ HO_2 enthält und durch Indigotinctur noch deutlich gebläut ist, entfärbt sich ziemlich schnell, nachdem man ihm einige Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung beigemischt hat und es lässt sich durch die angegebenen Mittel selbst noch ein Halbmilliontel HO_2 und weniger im Wasser nachweisen.

5. Chromsäurelösung. Von dieser Säure ist bekannt, dass ihre wässrige Lösung durch HO_2 anfänglich gebläut wird, sich aber allmälig unter Sauerstoffentbindung wieder entfärbt, wobei ein Theil der Säure zu Chromoxyd reducirt wird, welches sich mit dem andern Theile zu einer löslichen Verbindung vereinigt. Bei Anwesenheit von Schwefelsäure u. s. w. reducirt HO_2 die Chrom-

säure zu Oxyd und es bildet sich Chromsulfat. Wenn nun die oben erwähnten Reagentien auch ungleich empfindlicher gegen HO_2 als die Chromsäure sind, so ist diese doch sicherlich nach Jenen das empfindlichste und lässt sich dieselbe in einer Anzahl von Fällen als solches bequem gebrauchen. Wasser, das $^1/_{10000}$ HO_2 enthält wird durch Chromsäure noch sehr deutlich lasurblau gefärbt, falls dasselbe mittelst Schwefelsäure u. s. w. angesäuert ist. Den Beobachtungen des Verf. gemäss wird durch die Anwesenheit kräftiger Säuren, Schwefelsäure u. s. w. in HO_2-haltigem Wasser die Stärke und Reinheit der durch Chromsäure hervorgebrachten blauen Färbung merklich erhöhet und desshalb auch dadurch die Empfindlichkeit dieses Reagens gegen das Wasserstoffsuperoxyd gesteigert. Natürlich verschwindet diese Bläuung bald wieder, da unter den angegebenen Umständen die Chromsäure in Chromsulfat, Nitrat u. s. w. verwandelt wird. Noch merklich empfindlicher wird dieses Reagens dadurch gemacht, dass man es in Verbindung mit reinem Aether anwendet. Fünf Gramme Wasser, welches $^1/_{20000}$ HO_2 enthält, färben 10 Gramme Aether, mit einigen Tropfen verdünnter schwefelsäurehaltiger Chromsäurelösung zusammengeschüttelt, noch deutlich lasurblau. $^1/_{60000}$ HO_2 vermag die Chromsäure in Verbindung mit Aether nicht mehr anzuzeigen.

Schliesslich mögen noch einige Beispiele zeigen, wie leicht mit Hülfe der erwähnten Reagentien die Bildung von HO_2 bei der langsamen in atmosphärischer Luft stattfindenden Oxydation der Metalle sich nachweisen lässt. Schüttelt man nur wenige Minuten lang etwa 50 Gramme Zinkspähne von reiner metallischer Oberfläche mit der Hälfte Wassers und atmosphärischer Luft zusammen, so wird die abgegossene und filtrirte Flüssigkeit schon die Fähigkeit erlangt haben, Jodkaliumkleister bei Zusatz einiger Tropfen Eisenvitriollösung stark zu bläuen oder ziemlich bald aus dem Gemisch einer verdünnten Kaliumeisencyanid- und Eisenoxydsalzlösung eine wahrnehmbare Menge von Berlinerblau zu fällen u. s. w. Chromsäure, wenn auch mit Aether angewendet, vermag jedoch die geringe Menge des vorhandenen Wasserstoffsuperoxydes nicht mehr anzuzeigen. Schüttelt man noch flüssiges Bleiamalgam mit Wasser, das 1 % Schwefelsäure enthält, 10 Minuten lang mit atmosphärischer Luft zusammen und filtrirt die Flüssigkeit von dem gebildeten Bleisulfat ab, so wird dieselbe mit einem gleichen Volumen reinen Aethers und einigen Tropfen Chromsäurelösung zusammengeschüttelt, ersteren schon deutlich lasurblau färben. Ein gleiches Ergebniss erhält man beim Schütteln von Kupferspähnen mit Schwefelsäurehaltigem Wasser und Luft.

Berichtigung.

Seite 85 Zeile 12 v. o. lies fe statt e und füge zum zweiten Theil der Gleichung $+ 4H_2O$.

Ueber die Grösse und den Wirkungwerth des Eisenatoms

von Privatdocent *Erlenmeyer* in Heidelberg.

Auf die Frage, wie gross ist das Atom eines Elements, das sich mit Wasserstoff, Chlor etc. in *verschiedenen* Verhältnissen verbindet, lässt sich in den allerseltensten Fällen eine absolut bestimmte Antwort finden. Um allen Zweifel zu beseitigen, müsste man sicher wissen, dass das betreffende Element keine weiteren Verbindungsstufen bilden kann als die, welche bereits bekannt sind, und ferner müssten die bekannten Verbindungen zum Mindesten ihrer procentischen Zusammensetzung nach unumstösslich genau untersucht sein. Es ist nicht selten der Fall, dass man durch blosse Vergleichung mit sich analog verhaltenden Elementen zu dem Schlusse geführt wird, dass das betreffende Element noch weitere, bis dahin nicht bekannte Verbindungen zu bilden im Stande ist. In vielen Fällen wird also die Ermittelung der Atomgrösse nur ein vorläufiges und nur im günstigsten Falle ein wahrscheinliches Ergebniss zur Folge haben. Ein solches kann und wird unter manchen Umständen für die Weiterbildung der Wissenschaft von Nutzen sein, wenn man alle bereits bekannten Verbindungsstufen des betreffenden Elementes in Betracht gezogen hat. Haben aber nur einzelne Verbindungsstufen als Grundlage zur Annahme der Atomgrösse gedient, so kann eine solche Annahme, besonders wenn sie von einer Autorität in unserer Wissenschaft ausgegangen ist, wohl auch hemmend auf den Fortschritt einwirken.

Es giebt eine Anzahl von Metallen, welche unter sich in vieler Beziehung eine unverkennbare Familienähnlichkeit zeigen, ich meine das Eisen, Mangan, Chrom (Kobalt, Nickel, Aluminium, Osmium etc.). Ueber die Atomgrössen dieser Metalle ist man derzeit noch im Zweifel, hauptsächlich wohl, weil die Verbindungs-

stufen derselben noch mangelhaft untersucht sind. Ueber die Atomgrösse des Aluminiums und Eisens ist von Würtz [1]) in seinem Repertoire eine Ansicht ausgesprochen worden, welche für das letztere auf das Eisenchlorid und Eisenoxydhydrat gegründet ist und dahin geht, dass das Aluminium in der Menge von 55 ein Atom mit 6 Affinitäten und das Eisen in der Menge von 112 (für beide Fälle H = 1) 1 Atom mit 6 Affinitäten darstellt. Diese Ansicht wurde in neuerer Zeit durch Scheurer-Kestner [2]) zu stützen versucht. Ich habe zu der Abhandlung von letzterem die Bemerkung gemacht, dass man eben so gut das Eisen in der Menge von 56 als 1 Atom mit 4 Affinitäten annehmen könne und ich füge heute noch hinzu, dass man es auch mit demselben Resultat für das Eisenchlorid in der Menge von 56 als ein sechsaffines Atom und in der Menge von 28 als dreiaffines Atom annehmen kann.

Nach diesen verschiedenen Annahmen erhält das Eisenchlorid folgende verschiedene Formeln, die alle gleiche absolute Mengen von Eisen und Chlor einschliessen.

1 At Fe = 112 = 6affin $Fe\ Cl_6$
1 At Fe = 56 = 4affin $Fe_2\ Cl_6$
1 At Fe = 56 = 6affin $Fe_2\ Cl_6$
1 At Fe = 28 = 3affin $Fe_4\ Cl_6$.

Für alle diese Fälle ist man genöthigt, als kleinste existenzfähige Menge von Eisenchlorid diejenige anzunehmen, in welcher 6 Atome Chlor enthalten sind. Die Frage wäre nun zunächst zu stellen, welche von diesen Annahmen ist die wahrscheinlichste? Jedenfalls wohl die, mit welcher man die übrigen Eisenverbindungen auf die einfachste und natürlichste Weise erklären kann. Ist 112 ein Atom Eisen, so ist das Eisenchlorür entweder $Fe\ Cl_4$, also eine unvollständig gesättigte Verbindung, oder es ist $Fe_2\ Cl_8$, eine sehr grosse Formel.

Für den Schwefelkies und für die Eisensäure, welche voraussichtlich mit der Chromsäure und Mangansäure analog zusammengesetzt ist, könnte keine Formel aufgestellt werden, wenn

1) Vgl. diese Ztschr. IV. 50.
2) Ibid V. 88.

man nicht seine Zuflucht zu der Unterstellung nehmen will, dass beziehungsweise ein Theil der Schwefel- oder der Sauerstoffaffinitäten in gegenseitiger Bindung darin vorkommt. Wie sich bei den übrigen Annahmen die Formeln für die verschiedenen genannten Verbindungen stellen würden, lässt sich unschwer ermitteln. Mir scheint für den jetzigen Zustand unserer Kenntnisse die Annahme des Eisenatoms zu 56 mit 6 Affinitäten die wahrscheinlichste zu sein. Es ist auch leicht ersichtlich, dass für das Chrom die Atomgrösse 52,2 [1]) und für das Mangan 55, beide mit 6 Affinitäten, die wahrscheinlichsten sind.

Aber trotzdem, dass ich diese Annahme des Eisenatoms für die wahrscheinlichste halte, möchte ich doch vorschlagen, für den Augenblick das Fe in der Menge von 28 als 1 Atom mit 3 Affinitäten anzunehmen, und zwar aus dem einfachen Grund, weil ich es für unzweckmässig halte, die seither üblichen Zahlen zu verändern, ehe wir vollgültige Ursache dazu haben.

Wenn also 28 Eisen ein 3affines Atom repräsentiren, so haben wir das Eisen in folgenden Functionen: $\overset{2}{Fe}_2$ als Oxyduleisen (1 Aeq. = 28), $\overset{6}{Fe}_4$ als Oxydeisen (1 Aeq = 18,66...), $\overset{4}{Fe}_2$ als Schwefelkieseisen (1 Aeq = 14), (bei dem Mangan wäre $\overset{4}{Mn}_2$ Hyperoxydmangan), $\overset{6}{Fe}_2$ ([2]) als Eisensäureeisen, (1 Aeq = 9,33...), wenn man die Eisensäure als zweibasische Säure annimmt von der Zusammensetzung $Fe_2\ \Theta_4\ H_2$.

Es ist klar, dass diese Annahme nicht übereinstimmt mit dem Begriff, nach welchem 1 Atom die kleinste Menge ist, welche in chemischen Verbindungen vorkommt; denn das Eisen erscheint in keiner Verbindung in der Menge von einmal 28.

1) wenn man Kesslers Bestimmung (Pogg. Ann. CXIII. 134) annimmt.

2) Die über den Symbolen stehenden arabischen Zahlen geben die Anzahl der Affinitäten an, welche in der Gruppe nach Aussen thätig sind.

Beiläufig bemerkt können wir ebenso den Kohlenstoff z. B. in der Menge C_2 unterscheiden in $\overset{6}{C}_2$ als Aethylhydrürkohlenstoff, (1 Aeq = 4) in $\overset{4}{C}_2$ als Elaylkohlenstoff (1 Aeq = 6) und in $\overset{2}{C}_2$ als Acetylenkohlenstoff (1Aeq = 12).

Aber auf der andern Seite sieht man auch leicht, dass die Annahme von 112 als 1 Atom Eisen sehr erschwert wird, wenn man zugiebt, dass höhere Verbindungsstufen des Eisens vorhanden sind, als das Eisenchlorid. Diese existiren aber unzweifelhaft im Eisenkies und mit grosser Wahrscheinlichkeit in der Eisensäure und das Aequivalent des Eisens in dieser Verbindung ist voraussichtlich halb so gross wie in dem Eisenchlorid. Wenn nun die Eisensäure zugleich die höchste Verbindungsstufe des Eisens ist, so ist das Aequivalent des Eisens darin auch zugleich das kleinste Aequivalent dieses Metalls (= 9,33 ...). Da aber das Product des kleinsten Aequivalents eines Elements in die Anzahl der Affinitäten in seinem Atom gleich ist dem Gewicht des Atoms, so hat man bei der Annahme von 3 Affinitäten im Atom 28, bei der Annahme von 4 Aff. 37,33.. und bei der Annahme von 6 Aff. 56 als Atomgewicht des Eisens. Für 112 müssten 12 Affinitäten im Atom genommen werden. Es geht aus diesen Zahlen wohl ziemlich [illegible]ürlich hervor, dass nur noch zwischen 28 und 56 zu entscheiden ist. Man könnte sich schon beruhigen, wenn nachgewiesen würde, [d]ie Eisensäure die höchste Verbindungsstufe des Eisens und [di]e zweibasisch ist. Es wäre dann so wahrscheinlich wie mög[lich, da]s 56 Gewichtstheile die kleinste Quantität Eisen repräsen[tiren, in] welcher sich die relativ grösste Anzahl von Affinitäten[1] [als un]trennbares Ganze nach Aussen in Wirkung befindet. Diese [müsste]s aber der Analogie nach 1 Atom sein.

[Ich ge]stehe also zu, dass wir von dem Augenblick an die [Ber]echtigung haben, das Gewicht 28 aufzugeben und dafür 56 Eisen als 1 Atom mit 6 Affinitäten anzunehmen, sobald mit Bestimmtheit nachgewiesen ist, dass die Eisensäure dieselbe Zusammensetzung hat wie die Chromsäure und dass sie wie diese zweibasisch ist[2].

Mit der Annahme der Atomgrösse 56 (mit 6 Affinitäten zu je

1) Bei einem jeden mehraffinen Element drückt sein kleinstes Aequivalent die Menge aus, welche man als 1 Affinität des Atoms bezeichnet.

2) Um Aufschluss hierüber zu erhalten, lasse ich im Augenblick in meinem Laboratorium eisensaure Salze darstellen und untersuchen.



9,33 . . .) für das Eisen würden die oben berücksichtigten Verbindungen durch folgende Formeln ausgedrückt werden:

Eisenchlorür $\overset{4}{Fe_2}\, Cl_4$ (1 Aeq = 28)

Eisenchlorid $\overset{6}{Fe_2}\, Cl_6$ (1 Aeq = 18,66..)

Eisenkies $\overset{8}{Fe_2}\, S_4$ (1 Aeq = 14)

Eisensäureanhydrid $\overset{6}{Fe}\, \Theta_3$ (1 Aeq = 9,33.)

Eisenoxyduloxyd $\overset{8}{Fe_3}\, \Theta_4$

Es ist leicht zu sehen, dass noch eine Verbindung von der Zusammensetzung $\overset{2}{Fe_2}\, Cl_2$ und noch eine solche an der Zusammensetzung $\overset{10}{Fe_2}\, \Theta_5$ (ein Untereisensäureanhydrid?) existiren könnte.

Noch Eins muss ich hinzufügen; man könnte behaupten, es müsste noch eine der Uebermangansäure entsprechende höhere Verbindungsstufe des Eisens geben (eine Beobachtung von D. Smith. Gmelin Hdb. III. 245 spricht in der That dafür), aber wenn man die Erscheinungen bei der Bildung und Zersetzung, sowie die Zusammensetzung der Uebermangansäure ins Auge fasst, so muss man zugeben, dass sie aus zwei Molecülen Mangansäure besteht, deren Manganatome sich mit je einer Affinität gegenseitig binden, und dass die dadurch freigesetzten 2 Sauerstoffaffinitäten durch ein weiter hinzutretendes Sauerstoffatom gesättigt werden. Wenn man das Manganatom zu 55 annimmt, so liesse sich die wasserfreie Uebermangansäure so schreiben:

$$Mn\,Mn \left\{ \begin{matrix} \Theta \\ \Theta \\ \Theta \\ \Theta \\ \Theta \\ \Theta \end{matrix} \right. \Theta$$

2 Atome Mangan sind also nur gesättigt durch 10 Affinitäten des Sauerstoffs, 1 Aeq Mn ist also = 11, während 1 Aeq Mn in der Mangansäure = 9,166 . . ., also kleiner ist.

Die Uebermangansäure ist demnach eine niedrigere Verbindungsstufe des Mangans als die Mangansäure[1]) und ebenso wird es sich mit der vielleicht existirenden Uebereisensäure verhalten. In ihr würde dasselbe Eisenäquivalent vorkommen, wie in der oben angedeuteten Untereisensäure.

Ich mache schliesslich noch darauf aufmerksam, dass die Doppelcyanide des Eisens und der übrigen verwandten Metalle einen sehr guten Prüfstein für die verschiedenen gemachten Annahmen abgeben.

Heidelberg, den 19. Februar 1862.

Ueber Aethsulfacetsäureaethylaether

von *Erlenmeyer* und *Lisenko*.

Dieser Aether wurde dargestellt, um sein Verhalten gegen $P\,Cl_5$ zu studiren. Wir gingen von der Ansicht aus, dass wir bei dieser Reaction ein Chlorid von der Zusammensetzung

$$\begin{matrix} C_2\,H_2 \\ C_2\,H_5 \end{matrix}\,S\,\Theta Cl$$

erhalten könnten, welches isomer aber nicht identisch mit Monochlorthiacetsäureaethylaether sei.

Als Ausgangspunkt für die Darstellung dieses Aethers diente uns die Monochloressigsäure. Diese wurde zunächst in Monochloressigsäureaethylaether übergeführt, dieser gereinigt und analysirt und dann mit Natriummercaptid in einem zugeschmolzenen Rohr bei 100° so lange erhitzt, bis der grösste Theil des Natriums als Chlornatrium zu erkennen war. Dann wurde die Masse mit Wasser behandelt und der ausgeschiedene Aether nach dem Trockenen der fractionirten Destillation unterworfen. Es konnte kein constanter Siedpunct erreicht werden. Die Flüssigkeit schien sich zu zersetzen. Die Rectification wurde daher in einem gleichbleibenden trockenen Kohlensäurestrom vorgenommen. Das eingesenkte Ther-

1) Auch die Manganverbindungen bedürfen noch weiterer Untersuchungen in dieser Richtung.

mometer stieg auf 100° und blieb dabei ziemlich constant längere Zeit stehen. Die dabei überdestillirende Flüssigkeit war von schwach gelber Farbe und zeigte einen aetherischen Geruch, der zwar an den von Schwefelverbindungen erinnerte, aber keineswegs unangenehm war. Diese Flüssigkeit hielten wir für das verlangte Product. Die Analyse ergab [1])

	Kohlenstoff.		Wasserstoff.		Schwefel
Gefunden.	48,35	—	8,81	—	21,79
Berechnet.	48,4	—	8,1	—	21,6

Als wir diesen Aether mit P Cl_5 zusammenbrachten, fand eine sehr allmälige Einwirkung statt. Wir erhielten im Destillat merkwürdigerweise eine nicht unbedeutende Menge von P Cl_3 und ausserdem noch verschiedene schwefelhaltige Producte, mit deren weiterer Untersuchung wir in der Art beschäftigt sind, dass der eine von uns in Heidelberg, der andere in Petersburg fortarbeitet, desshalb auch diese vorläufige Notiz.

In gleicher Weise haben wir von milchsaurem Kalk ausgehend durch P Cl_5 und Weingeist nach der Methode von Würtz [2]) Monochlorpropionsäureaether und aus diesem mit Natriummercaptid Aethsulfopropionsäureaether dargestellt, aber bis jetzt noch nicht mit PCl_5 darauf reagirt.

Heidelberg, 19. Februar 1862.

Ueber die Bildung und Zersetzung der Aether

von *M. Berthelot* und *L. Péan de Saint-Gilles.*

(Compt. rend. LIII. 474.)

Da die Ansichten, welche die Chemiker über die Gesetze der Bildung und Zersetzung von aetherartigen Verbindungen haben, noch sehr unsicher und verwirrt seien, so haben die Verf. eine Reihe von Experimenten angestellt, welche den Zweck haben sollen, einige

---

1) Trotzdem dass ein sehr langes Verbrennungsrohr mit chromsaurem Blei angewendet wurde, enthielt doch das Wasser im Chlorcalciumrohr etwas schwefelige Säure. Zwischen Chlorcalciumrohr und Kaliapparat wurde ein Bleihyperoxydrohr eingeschaltet.

2) Ann. Chem. Pharm. CVII. 192. diese Zeitschr. III. 198.

Aufklärung in dieses dunkle Feld zu bringen. Nachdem sie während zwei Jahren etwa 300 Versuche ausgeführt, geben sie in Folgendem ein Resumé der erhaltenen Resultate:

1) Lässt man einerseits gleiche Aequivalente eines Alkohols und einer Säure, andererseits ein Aequivalent des aus ihrer Vereinigung entstehenden Aethers und zwei Aequivalente Wasser auf einander einwirken, so wendet man offenbar zwei aequivalente Molecularsysteme an.

Werden diese beiden Systeme hinlänglich lange denselben Bedingungen ausgesetzt, so erreichen sie schliesslich einen identischen Gleichgewichtszustand. Dieser Zustand entspricht übrigens nicht einer vollständigen Zersetzung des Alkohols durch die Säure, in Folge des zersetzenden Einflusses des Wassers, welches ein unvermeidliches Product der Reaction ist.

Diese an sich schon interessante Erscheinung wird noch interessanter durch die Beobachtung, dass sie für die Versuche über Verbindung und Zersetzung eine sichere Controle bietet, indem man vermöge derselben erkennen kann, wann die fortschreitende Einwirkung ihr Ende erreicht hat. Alle unsere wichtigeren Versuche wurden dieser Controle unterworfen.

2) Man kann den Einfluss des Wassers durch Absorption vermeiden in dem Maass als es sich bildet durch die Einwirkung der Säure auf den Alkohol. Wir haben diess bei Aethal und Stearinsäure, welche in aequivalenten Gewichten auf 200° erhitzt wurden, ausgeführt. Die beiden Körper waren in eine Röhre gebracht worden, welche an einem Ende geschlossen war, diese wurde in eine weitere Röhre eingesetzt, auf deren Boden sich wasserfreier Baryt befand und welche vor der Lampe zugeschmolzen war. Nach einiger Zeit hatten sich der Alkohol und die Säure vollkommen zersetzt und neutralisirt, unter Bildung von Stearinsäurecetylaether.

Es ist diess ein wichtiges Resultat für die Lösung der Aufgabe, welche wir uns gestellt haben; aber bei ihr finden jene Gleichgewichtsbedingungen nicht statt, welche durch das Vorhandensein von Wasser hervorgerufen werden und ein so hohes Interesse darbieten.

Der Einfluss des Wassers wurde auch bei den übrigen Versuchen nicht unterdrückt.

3) Lässt man ein Aequivalent einer Säure und ein Aequivalent eines Alkohols auf einander einwirken, so ist das Verhältniss des sich bildenden Aethers unabhängig von der Temperatur, bei welcher man arbeitet, und von dem in den Apparaten stattfindenden Drucke (vorausgesetzt dass eine gewisse Menge der aufeinander einwirkenden Körper flüssig bleibt). Nur ist die Einwirkung um so langsamer, je niedriger die Temperatur, bei welcher man arbeitet. Die mehr oder weniger rasche Einwirkung hängt ausserdem noch von der Natur der Säure und des Alkohols ab.

4) Arbeitet man mit einer Alkoholreihe, deren Aequivalent zwischen 32 und 372 variirt, und mit derselben Säure, Alkohol und Säure in gleichen Aequivalenten angewendet, so wechselt das Verhältniss der in Verbindung tretenden Säure nur sehr wenig. Im Allgemeinen beträgt es $^{68}/_{100}$ ihres Gewichtes. Selbst wenn es sehr abweicht, bleibt es zwischen $^{62}/_{100}$ bis $^{75}/_{100}$. Es wurde mit mehreren einatomigen und mit einem dreiatomigen Alkohol gearbeitet.

Lässt man auf denselben Alkohol eine Reihe von Säuren in aequivalenten Mengen einwirken, deren Aequivalente zwischen 60 und 284 variiren, so bemerkt man, dass das Verhältniss von in Verbindung getretenem Alkohol sehr wenig variirt. Die äussersten Grenzen müssen nothwendigerweise dieselben sein, wie oben; aber die relativen Zahlenverhältnisse bei der Vereinigung desselben Alkohols mit den verschiedenen Säuren nähern sich einander weit mehr als die relativen Zahlen bei der Vereinigung derselben Säure mit verschiedenen Alkoholen. Für den gewöhnlichen Alkohol variirt z. B. das Verbindungsverhältniss mit 10 verschiedenen Säuren zwischen $^{66}/_{100}$ bis $^{70}/_{100}$. Es ist fast immer $^{66}/_{100}$ oder $^{67}/_{100}$, d. h. $^{2}/_{3}$ Aequivalent. Man hat Versuche angestellt mit ein-, zwei-, dreibasischen Säuren.

Aus dem Mitgetheilten geht nun hervor, dass die Aequivalentverhältnisse von Alkohol und Säure, welche in Reaction treten, fast unabhängig von der speciellen Natur des Alkohols und der Säure sind.

Die Unterschiede zwischen einem und dem andern Körper sind sehr gering und hängen vielleicht nur von Zufälligkeiten ab, welche wir bei neuen Experimenten zu vermeiden hoffen.

Man findet hier wieder diesen vorwiegenden Einfluss des chemischen Aequivalents, der sich bei so vielen Erscheinungen kund giebt und den Unterschied in der individuellen Natur der Körper verschwinden macht.

Den vorhergehenden analoge Erscheinungen kann man immer beobachten, welches auch das Aequivalentverhältniss sein mag, in welchem man Alkohol, Säure und Wasser auf einander einwirken lässt. Immer ist die Menge des sich bildenden Aethers sozusagen unabhängig von der individuellen Natur der Säure und des Alkohols.

Es zeigt sich eine merkliche Ausnahme bei den mehratomigen Alkoholen, wenn sie auf verschiedene Aequivalente einer Säure einwirken.

6) Was die Einwirkung verschiedener Aequivalente Wasser auf einen Aether anbelangt, so scheint diese Zersetzung nicht ganz ohne Analogie mit den Versuchen Bunsens über die unvollständige Verbrennung von Gasgemischen zu sein. Aber die Vertheilung von Sauerstoff an zwei brennbare Gase, und die Vertheilung einer Säure an einen Alkohol und an Wasser, folgen ganz verschiedenen Gesetzen.

Während die erste Erscheinung plötzlich eintritt, ist im Gegentheil die Zersetzung eines Aethers durch Wasser eine langsame, sie verläuft in dem Maasse, als die Zahl der Wasseraequivalente zunimmt. Man kann den Verlauf durch eine Curve versinnlichen. Die Form und Natur dieser Curve bietet eine gewisse theoretische Beziehung zu den Aequivalenten dar, welche aber noch nicht sicher genug ist, um hier ausgesprochen werden zu können.

Man hat diese Curven für mehrere Aether gemacht, welche man aus 3 verschiedenen Alkoholen und 5 verschiedenen Säuren erhalten hatte. Die 10 erhaltenen Curven nähern sich einander auffallend. Die oben ausgesprochenen Resultate finden in dieser Beobachtung eine bemerkenswerthe Bestätigung.

H. Kolbe, Ueber die chemische Constitution des Asparagins und der Asparaginsäure.

Der Verf. spricht in den Ann. Chem. Pharm. CXXI. 232 die Ansicht aus, dass die Asparaginsäure Amidobernsteinsäure und das Asparagin Amidosuccinaminsäure sei. Er stellt folgende Formelreihe auf, welche diese Beziehungen klar macht:

$$2\,HO\ (C_4\,H_4)\left[\begin{matrix}C_2\,O_2\\C_2\,O_2\end{matrix}\right]O_2 \text{ Bernsteinsäure.}$$

$$HO.\ (C_4\,H_4)\left[\begin{matrix}C_2\,O^2\\C_2\,O_2\end{matrix}\right]H_2N,\,O \text{ Succinaminsäure.}$$

$$2\,HO.\ C_4\left\{\begin{matrix}H_3\\H_2N\end{matrix}\right\}\left[\begin{matrix}C_2\,O_2\\C_2\,O_2\end{matrix}\right]O_2 \text{ Asparaginsäure (Amidosuccinsäure.)}$$

$$HO.\ C_4\left\{\begin{matrix}H_3\\H_2N\end{matrix}\right\}\left[\begin{matrix}C_2\,O_2\\C_2\,O_2\end{matrix}\right]H_2N,O \text{ Asparagin.}$$

Die Asparaginsäure wäre demnach Bernsteinsäure, in welcher 1 Atom Wasserstoff im Radical durch NH_2 vertreten ist und Asparagin wäre diese substituirte Bernsteinsäure, in welcher ausserdem noch der eine sogenannte typische Wasserstoff und 1 Atom typischer Sauerstoff durch NH_2 vertreten sind. In typischen Formeln mit Annahme des Radicals NH_2 als Wasserstoff ersetzende Gruppe würden die beiden Körper geschrieben werden:

$$\left.\begin{matrix}C_4\,H_3\,NH_2\,O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 \quad \text{Asparaginsäure.} \qquad \left.\begin{matrix}C_4\,H_3\,NH_2\,O_2\\H_2\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\N\end{matrix} \quad \text{Asparagin.}$$

oder wenn man die Bernsteinsäure $C_4\,H_4\,O_2\,\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$ schreibt, so wäre

Asparaginsäure $C_4\,H_3\,NH_2\,O_2\,\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$ und

Asparagin $C_4\,H_3\,NH_2\,O_2\,\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix}$

Das Verhalten der beiden Körper gegen Kalihydrat stimmt mit dieser Annahme überein und der Verf. ist mit dem Versuch beschäftigt, die Asparaginsäure aus der Monobrombernsteinsäure durch Ammoniak darzustellen. Die Asparaginsäure wäre hiernach eine zweibasische Säure, wofür das sogenannte basische

wasserfreie Silbersalz und wohl auch das Kupfer- und Kalksalz spricht.

Die Asparaginsäure wird das Isologe des von Warren de la Rue und Hugo Müller aus der Nitroterephtalsäure dargestellten glycocollartigen Körpers sein, welcher, wie die beiden Chemiker nachgewiesen haben, Aether bildet, die ihrerseits wieder mit Basen wohl characterisirte Salze erzeugen. Die Aethylverbindung wird demnach wahrscheinlich Aethylamidoterephtalsäure sein.

O. Mendius, Ueber eine neue Umwandlung der Nitrile.

(Ann. Chem. Pharm. CXXI. 129.)

Die Umwandlung, welche der Verf. mit den Nitrilen vorgenommen hat, besteht in einer directen Zufuhr von Wasserstoff. Er giebt eine allgemeine Gleichung für diese Reaction

$$C_n H_{2n-1} N + 4 H = C_n H_{2n+3} N \text{ oder } (C_n H_{2n+1}) H_2N.$$

Diese Verwandlung erleiden die Nitrile, wenn man sie der Einwirkung nascirenden Wasserstoffs aussetzt. Der Verf. benutzte entweder Schwefelsäure oder Salzsäure mit Zink als Wasserstoffquelle. Bei leicht in Wasser löslichen Nitrilen kann man die erstere, bei schwer löslichen muss man Alkohol als Lösungsmittel und Salzsäure anwenden. Die letztere Combination empfehle sich auch bei den in Wasser leicht löslichen Nitrilen, weil der Alkohol die Wasserstoffentwicklung auch bei grosser Menge von Säure mässige und so das Fortgerissenwerden des Nitrils durch den Gasstrom verminderе.

Als Apparat wurde eine dreihalsige Woulfesche Flasche benutzt, die zu $^3/_4$ mit granulirtem Zink angefüllt war. Ein Tubulus trug eine Trichterröhre zum Einfüllen, der zweite einen spitzwinklig gebogenen Glasheber zum Ablassen des Products. In dem dritten Tubulus befand sich ein Gasleitungsrohr. Von der abgezogenen Flüssigkeit wurde jedesmal $^1/_3$ bis $^1/_2$ abdestillirt und weil noch viel unverändertes Nitril enthaltend, nochmals mit Zink und Säure zusammengebracht. Das Endresultat ist eine Lösung von viel Zinkchlorür oder -Sulfat mit dem salz- oder schwefelsauren Salz der entstandenen Ammoniakbase.

Wenn man nicht über grosse Destillationsgefässe zu disponiren habe, so müsse man zuerst den grössten Theil des Zinksalzes entfernen, ehe man zum Abscheiden der Base durch Destillation mit Alkalihydrat schreite. Hat man Schwefelsäure angewendet, so lässt man den grössten Theil des Zinksulfats auskrystallisiren und wascht die Krystallkuchen mit Alkohol aus. Die alkoholische Waschflüssigkeit scheide nun in die Mutterlauge gebracht den grössten Theil des noch darin vorhandenen Vitriols aus, so dass man nur noch einen sehr kleinen Rest von Zink nach Abdestilliren des Alkohols und Zusatz von essigsaurem Natron durch Schwefelwasserstoff auszufällen brauche. Das Filtrat von Schwefelzink zersetzt der Verf. durch Natronhydrat und fängt die destillirende Base in Chlorwasserstoff auf.

Wenn Salzsäure und Zink angewendet wurden, so fällt Verf. das Zink nahezu mit Sodalösung aus, setzt essigsaures Natron zu und leitet Schwefelwasserstoff ein. Zinkcarbonat reisst viel von der Aminbase mit nieder, es sei desshalb zur Vermehrung der Ausbeute zweckmässig, dieses in Schwefelsäure wieder zu lösen, und damit wie im ersten Falle zu verfahren. Die bei diesen Operationen schliesslich erhaltenen Lösungen der salzsauren Salze der Aminbasen wurden im Wasserbade vollständig zur Trockene verdampft. Der Rückstand, welcher etwas Salmiak enthielt, wurde mit absolutem Alkohol oder mit wenig Aether enthaltendem Alkohol behandelt, eingedampft, wieder mit Alkohol behandelt und dieses Verfahren so oft wiederholt, als noch Salmiak ungelöst blieb.

Der Verf. hat in dieser Weise Cyanaethyl in Propylamin, Blausäure in Methylamin, Cyanmethyl in Aethylamin, Cyanbutyl in Amylamin und Benzonitril in eine Base von der Zusammensetzung $\text{€}_7 H_9 N$ verwandelt.

Verwandlung des Benzonitrils.

Das zum Versuch angewandte Benzonitril war aus Benzosäureaethylaether mit Ammoniak und Destilliren des gebildeten Benzamids mit wasserfreier Phosphorsäure dargestellt. Die salzsaure Verbindung der neuen Base ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether kaum löslich, aus einer heissen wässrigen Lösung krystallisirt sie in ziemlich grossen quadratischen Tafeln. Sie ist nicht

zerfliesslich und ändert auch ihre Farbe durchaus nicht an der Luft, sie ist leicht schmelzbar und sublimirbar. Die wässrige Lösung reagirt sauer und lässt mit Chlorwasserstoff versetzt Fichtenholz ungefärbt.

Die Goldchloridverbindung ist in Wasser löslich und krystallisirt in langen goldgelben Nadeln. Platinchlorid liefert schon in verdünnten Lösungen einen Niederschlag von dünnen gelben Flittern, die sich beim Erwärmen lösen. Aus der eingedampften Lösung erhält man hellgelbe, sehr dünne Tafeln, die in Alkohol schwer löslich, aber die wässrige Lösung werde nicht, weder von Alkohol noch von Aether gefällt

Quecksilberchlorid bilde keinen Niederschlag in verdünnten Lösungen, in concentrirten alkoholischen Lösungen schiesse sehr bald das Doppelsalz in strahlenförmig vereinigten Nadeln an, die das ganze Gefäss erfüllen.

Kalilauge zu einer mässig concentrirten Lösung der salzsauren Verbindung gesetzt, bewirke milchige Trübung und auf der Oberfläche scheide sich besonders beim Erwärmen ein farbloses Oel ab, das in kaltem Wasser leichter löslich ist als in heissem.

Die wasserfreie Basis wurde durch Eintragen von festem Kalihydrat in eine concentrirte Lösung der salzsauren Verbindung und Destillation des abgehobenen Oels über festes Kalihydrat dargestellt.

Verf. beschreibt sie als ein dünnflüssiges Oel, das leichter ist als Wasser und in verschlossenen Gefässen unverändert bleibt, aus der Luft begierig Kohlensäure anzieht und sich in seideglänzende Nadeln des kohlensauren Salzes verwandelt, einen mässig starken eigenthümlich aromatischen Geruch besitzt und mit Salzsäure am Glasstab starke Nebel erzeugt. Der corrigirte Siedepunkt liege zwischen 182,°5 und 187,°5. Alkohol und Aether lösen sie in allen Verhältnissen, die wässrige Lösung reagire alkalisch und fälle Eisenoxydhydrat, Zinkoxydhydrat und Thonerdehydrat aus ihren Salzlösungen.

Mit Chlorkalklösung entstehe keine Färbung. Als sie der Verf. mit Salpetersäure zur Trockene verdampfte, zeigte sich der Geruch



des Bittermandelöls. Es gehe aus dem Gesagten hervor, dass die Base nicht Toluidin, sondern ein Isomeres desselben sei.

In Betreff der Details, welche Verf. über die andern von ihm dargestellten Basen gegeben hat und in Betreff der aus seiner Arbeit gezogenen Schlüsse etc. müssen wir auf die Originalabhandlung verweisen. Wir wollen nur noch mittheilen, dass Verf. bereits im Sommer 1859 die Umwandlung des Cyanaethyls in Propylamin und der Blausäure in Methylamin beendet hatte.

Ueber das Morin und die s. g. Moringerbsäure,

welche von R. Wagner in dem Gelbholz von Morus tinctoria Jacq. als neben einander existirend angenommen wurden, hat *Delffs* in einer Denkschrift zur Feier des 50jährigen Doctorjubiläums des Geh. R. M. Chelius zu Heidelberg einige Versuche veröffentlicht, aus welchen er den Schluss zieht, dass die krystallinischen Ablagerungen im Gelbholz nur aus Morin bestehen und dass die von Wagner angenommene Moringerbsäure nichts anders sei, als mit Farbstoff verunreinigtes Morin. Auf Grund seiner Analysen giebt er die Zusammensetzung des Morins in der empirischen Formel $C_{14} H_7 O_8$, deren endgültige Feststellung er sich jedoch vorbehält. Es gelang dem Verf. nicht, eine Bleiverbindung von constantem Bleigehalt darzustellen und beim Kochen des Morins mit kohlensaurem Baryt, nach Wagner's Angabe, erhielt er eine Barytverbindung, aus welcher durch Schwefelsäure nicht wieder unverändertes Morin, sondern ein dunkelbrauner, in der heissen Flüssigkeit fast unlöslicher amorpher Körper, der Aehnlichkeit mit einer Humussubstanz hatte, abgeschieden wurde.

R. Wildenstein, Ueber salpetersaures Eisenoxyd.

(J. pr. Chem. LXXXIV. 248.)

Der Verf. hat wasserhelle würfelförmige Krystalle von salpetersaurem Eisenoxyd untersucht, welche sich aus einer $2^1/_2$ Ctr. betragenden salpetersauren Eisenbeize im Verlauf von $1^1/_2$ Jahren

an einem kühlen Orte in der Menge von 10 Pfund abgeschieden hatten. Die Eisenbeize war bereitet durch Sättigen von wenig verdünnter Salpetersäure mit Eisen und Abdampfen der Flüssigkeit auf 48° bis 50° Baumé. Die Krystalle bildeten sich somit aus einer Lösung, die nur eine höchst geringe Menge freie Salpetersäure enthielt, während andere Chemiker bei der Darstellung des Salzes die Lösung immer mit einem grossen Ueberschuss von Salpetersäure versetzten.

Die Krystalle enthalten nach des Verf. Eisen- und Salpetersäurebestimmung auf $Fe_2\ O_3\ 3\ NO_5$ einen Krystallwassergehalt von 12 Aequivalenten. Diese Zusammensetzung stimmt überein mit der von Hausmann [1]) früher mitgetheilten Formel für ein in prismatischen Krystallen aus einer mit überschüssiger Salpetersäure versetzten Lösung angeschossenes Salz. Wildenstein macht darauf aufmerksam, dass Ordway [2]) ein Salz mit 18 Aeq. Krystallwasser beschrieben habe. (Es ist also, besonders wenn man die mit den von Ordway übereinstimmenden Angaben von Scheurer-Kestner [3]) hinzu nimmt und beachtet, dass Ordway die Krystalle als schiefrhombische Prismen beschrieb und dass derselbe auch ein entsprechendes Thonerdesalz dargestellt hat, anzunehmen, dass das salpetersaure Eisenoxyd mit verschiedenen Krystallwassermengen krystallisiren kann, ähnlich wie dies vom Eisenchlorid bekannt.)

Otto Siemens, Ueber die Amoxacetsäure und einige ihrer Verbindungen.

Die zu der Arbeit erforderliche Quantität Monochloressigsäure stellte Verf. nach dem von Reinh. Hoffmann [4]) herrührenden Verfahren dar, mit dem Unterschiede, dass er an Stelle eines Chilisalpeterbades ein Luftbad anwandte, welches aus einem flachen, topfartigen, eisernen Gefässe bestand, dessen obere Oeffnung einen etwas geringeren Durchmesser besass als der Kolben, in welchem die Essigsäure

1) Ann. Chem. Pharm. LXXXIX. 109.

2) ibid LXXVI. 247.

3) Compt. rend. XLVII. 927. — 4) Ann. Chem. Pharm CII. 1. E.

mit Chlor in Berührung gebracht werden sollte. Die Temperatur wurde durch ein Thermometer regulirt, dessen Kugel durch ein seitlich in dem Luftbad angebrachtes Loch eingeschoben wurde. Das endliche Resultat der Operation waren farblose Krystalle der reinen Monochloressigsäure.

Die nothwendige Menge Amylalkohol gewann der Verf. aus rohem Fuselöle durch mehrwöchentliche Digestion mit Chlorcalcium und wiederholte fractionirte Destillation.

Zur Darstellung der reinen Amoxacetsäure löste er 98,6 Grm. Natrium in Amylalkohol auf, wobei unter starker Erhitzung eine heftige Entwicklung von Wasserstoff stattfand. Zuletzt musste die Einwirkung durch Wärme unterstützt werden, weil die Flüssigkeit zu erstarren anfing. Endlich aber war das Natrium vollständig verschwunden und die Gasentwicklung hatte aufgehört.

Andererseits wurden 190 Gramm Monochloressigsäure in etwas Amylalkohol aufgelöst, man machte durch Erwärmen das Natriumamylat wieder flüssig und setzte diesem, zur Vermeidung allzugrosser Erhitzung, die Säure portionenweise zu. Von der Masse wurde der überschüssige Amylalkohol so viel wie möglich abdestillirt, der Rückstand in der Retorte wurde in Wasser gelöst, die Lösung von dem ungelösten Amylalkohol getrennt und, um die letzten Reste desselben zu entfernen, im Wasserbade zur Trockne gebracht.

Zur Abscheidung der Amoxacetsäure aus dem erhaltenen festen Salze wurde die Masse nach dem Erkalten mit überschüssiger Salzsäure versetzt, es schied sich unter Trübung Chlornatrium ab, und nachdem das Ganze mit etwas Wasser verdünnt war, schwamm auf der Kochsalzlösung nach kurzer Zeit die Säure, in Gestalt einer durch Verunreinigung ziemlich dunkel gefärbten öligen Schicht. Um dieselbe leicht und möglichst vollkommen von der unterstehenden Flüssigkeit zu trennen, goss man die ganze Masse in einen geräumigen Kolben mit engem Halse und hob die Amoxacetsäure mittelst eines Stechhebers ab. Schliesslich wurde zur totalen Entfernung derselben der Kolben mit Aether mehrmals durchgeschüttelt, die ätherischen Lösungen abgenommen und zusammen im Wasserbade abdestillirt. Den Rückstand fügte man zur Hauptmasse der

Amoxacetsäure und destillirte dieselbe aus einer ziemlich geräumigen Retorte in Fractionen ab. Bei 135° wechselte man zum ersten Male die Vorlage, das Destillat enthielt Aether, Wasser und Amylalkohol, nebst Spuren übergerissener Amoxacetsäure. Das Destillat in der zweiten Vorlage, welche bei 260° abgenommen wurde, enthielt Amoxacetsäure, die jedoch durch Verunreinigung hellbraun gefärbt war und während der Nacht noch nachdunkelte. Der Rückstand in der Retorte, eine tief dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit, enthielt noch etwas Amoxacetsäure, wesshalb er mit anderen Rückständen zusammen einer anderweiten Bearbeitung unterworfen wurde, von der später die Rede sein wird.

Das Destillat, welches zwischen 135° und 260° übergegangen war, unterwarf man nun einer besonderen fractionirten Destillation. Die um 132° übergehende Flüssigkeit wurde für sich aufgefangen, sie konnte neben Spuren übergerissener Amoxacetsäure nur Wasser und Amylalkohol enthalten. Ebenso wurde die um 236° übergehende Menge des Destillates in einem besonderen Kolben gesammelt, und als vorzüglich aus Amoxacetsäure betehend, für sich weiter behandelt. Die Destillation wurde nun fortgesetzt und noch einmal bei 244° unterbrochen. In der Vorlage befand sich eine Flüssigkeit, die sich in ihren äusseren Eigenschaften durchaus nicht von der vorhergehenden unterschied. Der Rückstand in der Retorte wurde den schon vorhin erwähnten Rückständen hinzugefügt, um später zur Darstellung reiner Amoxacetsäure weiter benutzt zu werden.

Die destill. Flüssigkeit enthielt ausser der Amoxacetsäure noch einen Aether, der sich neben derselben erzeugt hatte. Der Verf. versetzte desshalb das erste der beiden Destillate mit kohlens. Natron bis zur deutlich alkalischen Reaction, und nachdem die Kohlensäureentwicklung vorüber war, schwamm auf der Oberfläche der wässrigen Lösung eine ölige Flüssigkeit von angenehmem Fruchtgeruche. Ebenso verfuhr er mit dem zweiten Destillate, wobei sich eine noch grössere Menge einer solchen Flüssigkeit abschied. Man trennte die ätherische Schicht mittelst Filtration durch ein durchnässtes Filter und versuchte die reine Amoxacetsäure folgendermassen darzustellen. Die wässrige Lösung der mit kohlensaurem Natron übersättigten Amoxacetsäure, von der,

wie eben erwähnt, der ausgeschiedene Aether getrennt war, wurde im Wasserbade zur Trockene verdunstet. Durch Kochen mit absolutem Alkohol wurde aus dem Rückstand das amoxacetsaure Natron ausgezogen, und die filtrirte Lösung zur Krystallisation hingestellt. Es gelang leicht, die gewonnenen Krystalle durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol zu reinigen. Hierauf wurde das lufttrockene krystallinische Salz durch reine Salzsäure zersetzt, die sich ausscheidende Amoxacetsäure abgehoben und einer zweimaligen Destillation unterworfen. Es ging eine farblose, lichtbrechende, bei 235° siedende Flüssigkeit über, deren Analyse auswies, dass sie reine Amoxacetsäure war. Die so gewonnene Amoxacetsäure ist eine nicht sehr dünnflüssige Flüssigkeit. Ihr spec. Gew. ist 1,003. Sie kocht bei 235° und ist in Alkohol und Aether in allen Verhältnissen, aber nur wenig in Wasser löslich. Sie verbrennt, im Platinlöffel erhitzt, mit leuchtender russender Flamme unter Entwickelung eines stechenden Geruches. Ungeachtet dieselbe, der Analyse zufolge, vollkommen rein zu sein schien, so besass sie doch ebenfalls, wenn auch in weit geringerem Grade, den oben erwähnten ätherischen Geruch. Da die nicht destillirte, aus dem reinen Natronsalze unter Umständen abgeschiedene Säure, bei welchen eine Aetherbildung unmöglich war, diesen Geruch nicht besass, wohl aber der Buttersäure ähnlich roch, so musste die Substanz, von der der ätherische Geruch der destillirten Säure herrührte, bei der Destillation derselben erzeugt worden sein. Hieraus folge, dass die Amoxacetsäure nicht ohne Zersetzung flüchtig ist. In der That fand sich, als eine Probe der zuletzt analysirten Säure mit einer Lösung von kohlensaurem Natron gesättigt wurde, dass die Lösung nicht vollkommen klar ward, während doch das reine amoxacetsaure Natron in Wasser vollkommen klar auflöslich ist. Diese Lösung besass den ätherischen Geruch noch vollkommen. Da die Amoxacetsäure, wie sich hieraus mit Bestimmtheit ergiebt, nicht ganz ohne Zersetzung flüchtig ist, so liess sich auch die Dampfdichte nicht bestimmen.

Aus den bei den verschiedenen Destillationen zurückgebliebenen dunkelbraunen Resten erhielt der Verf. die noch unzersetzte Amoxacetsäure durch Sättigung derselben mit alkoholischer Aetz-

natronlösung und nachheriger Behandlung mit Kohlensäure. Das dadurch gebildete, in Alkohol nicht lösliche kohlensaure Natron wurde von der Lösung des amoxacetsauren Natrons durch Filtration getrennt. Das braun gefärbte Filtrat entfärbte der Verf. mittelst frisch geglühter Thierkohle, filtrirte und brachte es zur Krystallisation. Die entstandenen Krystalle wurden durch Umkrystallisiren gereinigt und durch Salzsäure zersetzt. Der Verf. erhielt hierdurch noch 25—30 Grm. reiner Amoxacetsäure.

Nach diesen Operationen ging der Verf. über zur näheren Untersuchung des beiläufig erhaltenen Aethers, dessen oben schon erwähnt worden ist. Er löste denselben in Schwefeläther, um den Rest der wässrigen Lösung, von der der Aether nicht vollkommen hatte geschieden werden können, möglichst zu entfernen, hob die ätherische Lösung mittelst eines Stechhebers ab und liess sie einige Wochen mit Chlorcalium stehen. Nachdem von letzterem abfiltrirt worden, verjagte man den Schwefeläther im Wasserbade und destillirte den Rückstand mit Anwendung eines Thermometers. Bei 230° wurde die Vorlage zum ersten Male gewechselt, das Destillat war hellgelb, sehr beweglich und von ätherischem Geruche, der jedoch von einer Beimengung gewöhnlichen Aethers zeugte. Da kein constanter Siedepunkt zu finden war, so wechselte man zum zweiten Male die Vorlage bei 240°. Das Destillat war goldgelb gefärbt, die Beweglichkeit der Flüssigkeit hatte abgenommen und der Geruch, zwar immer noch ätherisch, war stechend und brenzlich geworden. In der Retorte war eine schwarze, sauer reagirende Masse zurückgeblieben. Man goss jetzt die beiden Destillate in eine andere Retorte und destillirte nochmals fractionirt Die erste Vorlage wurde bei 212° abgenommen, der Inhalt derselben war sehr beweglich und von stark ätherischem Geruche, die zweite Vorlage wurde bei 215°, zwischen welchen beiden Punkten der Siedepunkt der Substanz zu liegen schien, abgenommen, ihr Inhalt war etwas gelblich gefärbt, weniger leicht beweglich und auch von schwächerem Geruche. Nachdem die Flüssigkeit in der Retorte einmal die Temperatur von 215° erreicht hatte, stieg dieselbe ungleich schneller, es trat ein momentaner Stillstand in der Destillation ein, worauf eine vollkommen wasserhelle Flüssigkeit von denselben

äusseren Eigenschaften des vorigen Destillates überging. Man wechselte die Vorlage wieder bei 232° und zuletzt noch einmal bei 246°. Als Rückstand blieb in der Retorte wiederum eine braune, sauer reagirende Flüssigkeit. Die beiden mittleren Destillate, also diejenige Menge der Substanz, welche zwischen 212 und 232° übergegangen war, destillirte man noch einmal für sich. Bei 238° befand sich in der Retorte nur noch sehr wenig eines hellbraun gefärbten, sauer reagirenden Rückstandes, wie denn überhaupt sämmtliche Destillate sauer reagirten. Die Substanz hatte sich also bei der Destillation zersetzt, wesshalb der Verf. sämmtliche Destillate wieder zusammengoss, mit verdünnter Aetzkalilösung stark alkalisch machte und die Mischung unter häufigem Umschütteln mehrere Tage stehen liess; dann hob man die überstehende neutral reagirende Flüssigkeit ab, filtrirte sie in eine Retorte und destillirte. Es ging zwischen 200° und 230° eine wasserhelle Flüssigkeit von grosser Beweglichkeit und angenehmem Fruchtgeruche über. In der Retorte blieb ein hellbrauner etwas getrübter Rückstand. Die Analyse des Aethers gab:

C	62,62	62,92
H	10,26	10,45
O	27,12	26,63
	100,00	100,00

Diese Zahlen stimmen mit der Formel des Amoxacetsäure-Aethyläthers ($C_{18}H_{18}O_6$) fast überein, welcher 62,07 p. c. C; 10,34 p. c. H und 27,59 p. c. O enthält. Aber der Verf. glaubt nicht, dass die Substanz im Wesentlichen aus diesem Aether bestehe, weil sie auch bei der Destillation der reinen Säure, bei Vermeidung jeder Aethylverbindung, entstand; er hält es für wahrscheinlicher, dass sich bei den Destillationen der Amoxacetsäure zunächst Glycolsäure und Amoxacetsäure-Amyläther bildet, nach der Gleichung:

$$2\ (C_{14}H_{14}O_6) = C_4H_4O_6 + C_{24}H_{24}O_6,$$

welcher letztere aber selbst nicht ganz ohne Zersetzung flüchtig ist. Hierdurch würden sich die beobachteten Erscheinungen genügend erklären lassen. (? E.)

Geleitet von dem Gedanken, der Amoxacetsäure-Aethyläther, der dieselbe Zusammensetzung wie der Aethoxacetsäure-Amyläther besitzt, müsse verschieden von diesem sein, wenn die Ansicht von Heintz richtig ist, dass die Amoxacetsäure und ihre Homologen nicht als Aethersäuren betrachtet werden dürfen, während, wenn Wurtz' Ansicht der Wahrheit entspräche, sie identisch sein müssten (? E), schritt der Verf. zur Darstellung dieser beiden Aether.

Amoxacetsäure-Aethyläther. Zur Darstellung des Aethyläthers der Amoxacetsäure wurden 10 Gramm getrockneten und gepulverten amoxacets. Natrons in ein, an dem einen Ende zugeschmolzenes, starkwandiges Glasrohr geschüttet, welches dann an dem anderen Ende in eine Spitze ausgezogen wurde, durch welche man 10 Grm. (also einen geringen Ueberschuss) Jodäthyl, sowie etwas wasserfreien Aether einsaugen liess, so dass das Rohr ungefähr auf zwei Dritttheile gefüllt war. Nach Vertreibung der atmosphärischen Luft durch Kochen des Aethers schmolz man das Rohr zu und setzte es eine Woche lang der Wärme eines Wasserbades aus. Nach dieser Digestion bestand der Inhalt des Rohrs aus einer festen gelblichen Masse, welche also den Aether, wenn er überhaupt sich gebildet hatte, aufgesogen enthalten musste. Das Rohr wurde geöffnet, sein Inhalt mit wasserfreiem Aether versetzt, abfiltrirt und der Rückstand (Jodnatrium) ausgepresst. Darauf wurde der Aether aus einer Retorte im Wasserbade verdunstet und der Rückstand, eine rothbraune Flüssigkeit von schwach ätherischem Geruche, abdestillirt. Das Destillat war gelb gefärbt, hatte nicht den angenehmen Geruch des freiwillig gebildeten Aethers, war schwerer als Wasser und reagirte sauer. Eine Analyse konnte hier keinen Aufschluss geben, da freie Säure und wahrscheinlich auch noch Jodaethyl zugegen war, wofür namentlich das schnelle Untersinken einzelner Tropfen im Wasser sprach. Es gelang nicht, aus diesem Gemische den Aethyläther der Amoxacetsäure abzuscheiden, weil er sich in zu geringer Menge gebildet hatte.

Der Verf. ging desshalb gleich zu einem zweiten Versuche der Darstellung desselben über, bei welchem er genau wie bei dem ersten verfuhr, nur dass er die Mischung von amoxacetsaurem Natron und Jodäthyl nicht, wie das vorige Mal, mit Aether, sondern mit

absolutem Alkohol verdünnte. Nach einer viertägigen Digestion im Wasserbade hatte sich das Jodnatrium krystallinisch abgeschieden. Man öffnete das Rohr, schied die feste Masse von der flüssigen und destillirte den überschüssigen Alkohol im Wasserbade ab. Es hatte sich hierbei ein starker Bodensatz von Jodnatrium gebildet, den man von der dunkelrothen, also (?) noch viel aufgelöstes Jod enthaltenden Flüssigkeit abfiltrirte. Den Rückstand wusch man mit Aether aus und schüttelte ihn zur Entfernung des Jods mit Quecksilber. Nach der Filtration des ziemlich entfärbten Gemenges wurde er der fractionirten Destillation unterworfen. Das mittlere Destillat, eine gelblich gefärbte, sehr bewegliche Flüssigkeit von ätherischem Geruche, unterwarf man noch einmal derselben Operation, wobei als Hauptproduct eine farblose, zwischen 210° und 215° siedende Flüssigkeit erhalten wurde. Da dieselbe sauer reagirte, also freie Amoxacetsäure enthalten musste, so neutralisirte man sie mit einer wässrigen Lösung von kohlensaurem Natron. Nach Beendigung des Brausens schwamm der neutrale Aether auf der wässrigen Schicht. Man hob ihn von derselben ab, versetzte ihn, zur Fällung von Spuren noch aufgelösten kohlens. Natrons, mit wasserfreiem Aether, und entwässerte schliesslich die Mischung durch Chlorcalcium. Nach einigen Tagen filtrirte man von diesem ab, verdunstete den Schwefeläther im Luftbade und unterwarf den Rückstand einer fractionirten Destillation. Die Elementaranalyse des um 212° herum aufgefangenen Haupsdestillates ergab folgende Resultate:

C	60,66	18.	62,05
H	10,24	18.	10,32
O	29,10	6.	27,63
	100,00		100,00

Da bei mehreren Analysen der Wasserstoff ziemlich genau mit der Berechnung übereinstimmte, jedoch die Menge des Kohlenstoffes stets zu gering ausfiel, so lag dies jedenfalls (?) an der mangelhaften Reinheit des Aethers. Der Verf. unterwarf desshalb die Substanz einer zweiten fractionirten Destillation und analysirte das mittlere Destillat. Die Verbrennung mit Kupferoxyd lieferte folgende Zahlen:

C	61,37
H	10,12
O	28,51
	100,00

Wie diese Analyse ergiebt, nähert sich die Zusammensetzung dieses gereinigten Körpers den berechneten Zahlen nach der Formel $C_{18}H_{18}O_6$.

Die Frage, ob dieser Aether als der Aethylamyläther der Glycolsäure betrachtet werden dürfe, oder als der Aethyläther einer besonderen Säure, der Amoxacetsäure, angesehen werden müsse, hat der Verf. durch Zersetzung derselben mittelst einer alkoholischen Kalilösung zu entscheiden gesucht. Wäre die erstere Ansicht richtig, so müsste der Geruch nach Amylalkohol auftreten, allein der Versuch lehrte, dass dies nicht der Fall war. Es hatte sich also nur amoxacetsaures Kali und Alkohol durch Zersetzung des Aethers gebildet.

Aethoxacetsäure-Amyläther. Diese Verbindung stellte der Verf. dar, analog der vorhergehenden, durch Vermischung von 10 Grm. wasserfreien äthoxacetsauren Natrons mit 15 Grm. Jodamyl, dessen Darstellung nach A. Grimm geschah (Jahrsber. 1854 542 E.) Die Mischung wurde in einem Glasrohr mit absolutem Alkohol verdünnt und nach Austreibung der atmosphärischen Luft das Rohr zugeschmolzen. Nach einer neun- bis zehntägigen Digestion im Wasserbade, wobei sich ein bedeutender Bodensatz von Jodnatrium gebildet hatte, öffnete man das Rohr, filtrirte den Inhalt in eine Retorte und presste schliesslich das rückständige Jodnatrium aus. Darauf destillirte man im Wasserbade von dem Filtrate den Alkohol ab und erhitzte die Retorte noch einige Zeit auf 100°. Es hatte sich hierbei noch eine grosse Quantität Jodnatrium abgeschieden und die überstehende Flüssigkeit war durch aufgelöstes Jod dunkelroth gefärbt. Letzteres entfernte man durch Schütteln mit Quecksilber, filtrirte die farblose Masse in eine trockene Retorte, wusch mit wasserfreiem Aether nach, wobei noch mehr Jodnatrium niederfiel, filtrirte nochmals und destillirte. Hierbei schieden sich immer noch bedeutende Mengen von Jodnatrium aus, die heftiges Stossen verursachten. Dessenungeachtet setzte man die Destillation

unter stetem Bewegen der Retorte über freiem Feuer fort, bis der grösste Theil der Flüssigkeit übergegangen war. Das Destillat reagirte sauer und war von freiem Jod gefärbt. Um die freie Säure zu entfernen, mischte man dasselbe mit wasserfreiem Aether, versetzte die Mischung mit trocknem Kalihydrat, schüttelte sie bis zum Eintritt neutraler Reaction und filtrirte nun in einen Kolben. Die ätherische Flüssigkeit, welche aus dem Kalihydrate Wasser aufgenommen haben konnte, falls nämlich das gebildete Kalisalz wasserfrei war, wurde dann durch Chlorcalcium entwässert. Die neutrale wasserfreie Lösung des Aethers filtrirte man nun in eine getrocknete Retorte ab und verdunstete den Aether in einem schliesslich bis auf 110° erhitzten Luftbade in einem Strome trockener Luft, worauf man den Rückstand in eine getrocknete Retorte abdestillirte. Die Hauptmasse dieses Aethers ging zwischen 180° und 190° über, sie enthielt nur Spuren von Jodamyl beigemengt und gab in der Analyse:

C	59,77	18.	62,05
H	10,55	18.	10,32
O	29,67	6.	27,63
	100,00		100,00

Dass die Substanz wirklich der Amyläther der Aethoxacetsäure war, wurde durch Zersetzung derselben mittelst alkoholischer Kalilösung nachgewiesen, wobei der penetrante Geruch des Amylalkohols deutlich auftrat

Der Aethoxacetsäure-Amyläther bildet eine wasserhelle, ziemlich schwer bewegliche, in Wasser langsam zu Boden sinkende Flüssigkeit von äusserst lieblichem Fruchtgeruche. Von Alkohol und Aether wird sie in jedem Verhältnisse gelöst. Ihr Siedepunkt liegt zwischen 180° und 190°. Im Platinlöffel erhitzt verbrennt sie mit heller, stark russender Flamme, unter Verbreitung eines stechenden Geruches. Der Aethyläther der Amoxacetsäure unterscheidet sich vom Aethoxacetsäure-Amyläther durch einen nicht so hervorstechend angenehmen Geruch und durch den höheren Siedepunkt von 200—210°. Wird er durch alkoholische Kalilösung zersetzt, so erscheint der Geruch nach Fuselöl nicht, der, wie oben erwähnt, bei der gleichen Zersetzung des Aethoxacetsäure-Amyläthers sofort

merklich wurde. Diese Thatsachen sprechen für die Ansicht von Heintz, wonach diese Säuren nicht als Aethersäuren der Glycolsäure betrachtet werden dürfen. Denn wenn auch angenommen werden könnte, dass desshalb, weil die Aethoxacetsäure und die Amoxacetsäure durch Kochen mit alkoholischer Kalilösung nicht zersetzt werden, beim Kochen jener beiden Aether mit demselben Agens nur die Hälfte der Alkoholradicale ausgeschieden werde, so ist doch nicht einzusehen, wesshalb, wenn die beiden Atome Alkoholradicale in denselben gleichwerthig wären, bei jenem Zersetzungsprocesse nicht in beiden Fällen dasselbe Radical in Form des Alkohols ausgeschieden wird.

(Meines Wissens ist von Wurtz die Annahme nicht gemacht worden, dass die beiden Wasserstoffatome in den Glycolsäuren, welche durch Alkoholradicale ersetzt werden können, gleichwerthig seien in dem Sinne, wie es der Verf. versteht. Wohl aber glaube ich den Sinn der Wurtz'schen Ansichten so verstehen zu müssen, dass er die beiden sog. typischen Sauerstoffatome für gleichwerthig, gleichwirkend oder gleichgestellt erachtet. Ich bin entschieden der Ansicht, dass die Heintz'sche Betrachtungsweise der in Rede stehenden Säuren Vorzüge hat vor der Wurtz'schen, glaube aber nicht, dass die Experimente des Verf. hinreichen, die letztere Betrachtungsweise als unzulässig erscheinen zu lassen. E.)

Der Verf. hat noch weiter einige Salze der Amoxacetsäure untersucht, namentlich das Kalium-, Natrium-, Kupfer-, Oxydulquecksilber- und Silbersalz.

(Aus des Verf. Inaug.Abh. dch. Chem. Centr.bl. VII. 15.)

C. Schrader, Ueber die höheren Oxydationsstufen des Wismuths.

(Ann. Chem. Pharm. CXXI. 204.)

Der Verf stellt am Ende seiner sehr lesenswerthen Abhandlung die Resultate seiner Untersuchung in folgenden Punkten zusammen:

1) Unterchlorigsaures Kali wirkt in der Kälte nicht oxydirend auf Wismuthoxyd.

2) Wird Wismuthoxydhydrat mit dem genannten Salze gekocht, so werden je nach dem grösseren oder geringeren Ueberschuss von Kali sauerstoffreichere oder -ärmere Producte gebildet.

3) Die mit verdünnter Kalilauge dargestellten Producte sind in concentrirter Salpetersäure löslich, in verdünnter entstehen braune wasserfreie Körper, die der Formel BiO_4 entsprechen.

4) Wird concentrirtere Kalilauge von 1,385 spec. Gew. angewendet, so erhält man je nach dem Mengenverhältniss von Kali gegen Wismuthoxyd sauerstoffreichere rothe und gelbe oder sauerstoffärmere braune und schwarze Körper, welche mit concentrirter Salpetersäure gekocht, einen in dieser Säure schwer löslichen Rückstand von der Zusammensetzung $BiO_4 + 2HO$.

5) Bei Anwendung von ganz concentrirter Kalilauge wurden unter allen Verhältnissen des Kalis zum Wismuth rothe Körper, niemals aber wie Arppe [1]) angiebt, braune wasserfreie Wismuthsäure erhalten.

6) Das Endproduct der Zersetzung dieser rothen Körper durch Salpetersäure ist ebenfalls $BiO_4 + 2HO$.

A. Levol, Beobachtungen über die quantitativen Bestimmungen des Bleis.

(Rep. chim. appl. IV. 20.)

Bestimmungen des Bleis als Sulfat. Die genauesten Resultate würden erhalten, wenn man das schwefelsaure Salz durch Abdampfen gewinne. Diese Operation sei aber im Allgemeinen sehr misslich, weil besonders gegen das Ende leicht etwas Substanz durch Spritzen verloren werden könne, bei Gegenwart von Eisen bilde sich schwer lösliches Eisenoxydsulfat (basisches), welches die Bestimmung unsicher mache. Bei der Fällung mit Schwefelsäure laufe man Gefahr, durch die Löslichkeit des schwefelsauren Bleis in Wasser Verlust zu erleiden. Der Verf. fand, dass das Waschwasser in einem solchen Fall nicht mehr sauer reagirte, wohl aber mit Barytsalz und Schwefelammonium die Gegenwart von schwefelsaurem

---

1) Pogg. Ann. LXIV. 237.

Blei erkennen liess. Die Anwendung von löslichen schwefelsauren Salzen zur Fällung des Bleis, welche von Manchen empfohlen ist, habe verschiedene Nachtheile, die hauptsächlich dadurch bedingt sind, dass das schwefelsaure Blei mit den schwefelsauren Alkalien Doppelsalze bildet, wie dies schon 1825 von Tromsdorff angegeben worden. Obgleich diese, wie es scheine, schon durch anhaltendes Behandeln mit kaltem Wasser zersetzt werden, so ist doch eine genaue Trennung des Bleisulfats nicht möglich, weil dieses durch die erforderliche grosse Menge von Wasser zum Theil mit ausgewaschen wird. Bei Anwendung von Kaliumsulfat waren 90, bei Anwendung von Natriumsulfat waren 30 Waschungen mit kaltem Wasser nöthig, um alles Alkalisalz zu entfernen. Es müsse dabei natürlich ein der Wassermenge entsprechender Verlust von Bleisulfat entstehen.

Die Bestimmung des Bleis als *kohlensaures Salz* hat dem Verf. die befriedigendsten Resultate geliefert, wenn man in der Weise verfährt, dass man die Flüssigkeit zuerst mit kohlensaurem Ammonium (wie es scheint, will der Verf. dieses Salz in fester Form angewendet wissen) versetzt und dann mit kaustischem Ammoniak übersättigt. Der Niederschlag setze sich sehr leicht ab und könne auf einem tarirten Filter leicht in 24 Stunden getrocknet werden (bei welcher Temperatur giebt der Verf. nicht an, aber er sagt, der Niederschlag sei dann wasserfrei und habe die Zusammensetzung PbO, CO_2). Man könne nach dieser Methode das Blei auf $^2/_{1000}$ bis $^3/_{1000}$ genau bestimmen.

Wenn der Niederschlag allenfalls etwas gelblich von Farbe sei, Eisen anzeigend, so soll man ihn nach dem Wägen mit durch Schwefelsäure angesäuertem Wasser auswaschen (und wahrscheinlich das Eisen im Filtrat bestimmen?). Wenn man Wismuth in dem Niederschlag vermuthe, so erkenne man das leicht, wenn man eine kleine Menge des gewogenen Niederschlags mit Salpetersäure behandele und die Lösung mit Jodkalium versetze. Bei Gegenwart von Wismuth sei der entstandene Niederschlag braun statt gelb.

Die Lösung des Bleis mit Hülfe von Oxalsäure gab dem Verf. unter denselben Bedingungen, d. h. unter Anwendung eines Ueberschusses von Ammoniak weniger befriedigende Resultate als die



Bestimmung mit kohlensaurem Ammoniak. Bei der genauesten Arbeit hatte er mindestens 1 % Verlust. Er sagt, dass die Anwendung von Oxalsäure zwar für neutrale Lösungen zu empfehlen sei, dass aber in den meisten Fällen solche nicht zu Gebote ständen.

Zur Prüfung auf einige Säuren

empfiehlt *Pisani* (Rep. chim. appl. IV. 24) folgendes Verfahren. In ein Probröhrchen von 6 bis 8 Centimeter Länge bringt man die zu untersuchende Substanz mit saurem schwefelsaurem Kali zusammen und erhitzt. Die sich entwickelnden Gase oder Dämpfe leitet er durch ein mittelst eines Korkes auf das Proberöhrchen aufgesetztes Rohr, welches ähnlich geformt ist wie der bei der Stickstoffbestimmung nach Varrentrapp und Will in Anwendung kommende Kugelapparat. Die beiden grösseren Kugeln kann man entbehren. Die an der tiefsten Stelle des Rohrs befindliche Kugel dient zur Aufnahme von Substanzen, welche die frei gewordenen Gase ganz oder theilweise absorbiren.

Salpetersäure wird erkannt, indem man die fragliche Substanz im Proberöhrchen mit saurem schwefelsaurem Kali erhitzt und die frei werdenden Dämpfe durch eine in der Kugel befindliche Lösung von Eisenvitriol streichen lässt; es entsteht eine braune Färbung.

Cyanwasserstoff. In gleicher Weise die Substanz erhitzt, in der Kugel befindet sich Kalilauge, die nach dem Versuch mit Eisenoxydul und -Oxyd in bekannter Weise in Reaction gesetzt wird. — Berlinerblau.

Chloride versetzt der Verf. mit conc. Schwefelsäure und Kaliumbichromat, fängt das Chromoxychlorid in der Kugel auf und zersetzt dieses mit Ammoniak. Ebenso verfährt er bei Gemengen von Chlorüren und Bromüren.

Das *Brom* wird besonders erkannt, indem man die trockene Substanz mit saur. schwefelsaurem Kali versetzt. Es entwickelt sich Brom, welches in der Kugel condensirt wird. *Jod* in gleicher Weise frei gemacht wie Brom lässt sich ebenfalls leicht erkennen.

Kohlensäure wird durch Kalkwasser aufgefangen.

Oxalsäure. Mit saur. schwefelsaurem Kali erhitzte Oxalate liefern Kohlensäure, die durch Kalkwasser absorbirt wird und Kohlenoxyd, welches, wenn man es durch ein mit Kalistückchen gefülltes Röhrchen leitet, an einer in eine Spitze ausgezogenen Röhre angezündet werden kann.

Reiche Quelle für Caesium und Rubidium.

Bunsen schrieb folgendes an Grandeau, welcher die Mineralquellen von Bourbonne-les Bains untersucht und den Platinchlorid-Niederschlag der Alkalien an Bunsen zur Prüfung auf die neuen Alkalien geschickt hatte: „Der Platinniederschlag, welchen Sie mir übersandten, enthält Caesium und Rubidium in ungewöhnlicher Menge. Wenn Sie direct 2 Grm. desselben aus 10 Litern Wasser erhalten haben, so ist diese Quelle in hohem Grade merkwürdig, denn keine der vielen Quellen, in welchen ich diese neuen Metalle aufgesucht habe, zeigte sich mir so reich an Caesium und Rubidium.“ (Rep. chim. appl.)

Darstellung von unterphosphorigsaurem Chinin

von *L. Smith.*

(Americ. Journal of Pharmacy 3. ser. S. XXXI. p. 285 und T. XXXII. p. 410.)

L. Smith empfiehlt die Anwendung von unterphosphorigsaurem Chinin gegen Phthisis, Scrofeln, Blutgeschwüre etc., wogegen man bis jetzt schwefelsaures Chinin anwendete.

Das unterphosphorigsaure Chinin ist sehr leicht und voluminös, wie das essigsaure Chinin; es schmeckt rein bitter, bei 15,5° löst es sich in 60 Theilen Wasser, leichter in kochendem; beim Erhitzen auf 150° verliert es Wasser und schmilzt, indem es sich bräunt.

Nach der Analyse von L. Smith besteht dieses Salz aus:

Chinin	83,00
Unterphosphoriger Säure . .	10,09
Hydratwasser	2,30
Krystallisationswasser . . .	4,60
	99,99

Daraus gehe die Formel $C_{40}H_{24}N_2O_4$, PO, HO + 2 aq hervor. Zur Darstellung des unterphosphorigsauren Chinins bringt Verf. 1550 Gramme schwefelsaures Chinin, 9 Liter Wasser und 60 Grm. unterphosphorige Säure zusammen in eine Porzellanschale. Man erhitzt auf 94°, wodurch man eine helle Masse erhält, zu welcher man bis zur vollständigen Zersetzung unterphosphorigsauren Baryt setzt, jedoch nicht im Ueberschuss; ein Ueberschuss von schwefelsaurem Chinin sei weniger nachtheilig als von unterphosphorigsaurem Baryt. Man filtrirt noch heiss die Lösung des unterphosphorigsauren Chinins von dem schwefelsauren Baryt ab und lässt krystallisiren. Dampft man das Waschwasser des schwefelsauren Baryts mit der Mutterlauge von der ersten Krystallisation ab, so kann man noch mehr Krystalle erhalten, aber man muss langsam abdampfen, widrigenfalls diese etwas gefärbt werden.

Luftdichter Verschluss mit Kork wird nach H. Schiff am zweckmässigsten bewirkt, wenn man den Kork mit syrupdickem Glycerin einreibt.

Verschluss von Laugengefässen. H. Schiff schlägt vor, einen lose schliessenden Glasstöpsel mit einem in Sodalösung ausgekochten, getrockneten und mit geschmolzenem Paraffin durchtränkten Stück eines Kautschukrohres zu überziehen.

(Ann. Chem. Pharm. CXXI. 85.)

Handwörterbuch der chemisch-pharmaceutischen, technisch-chemischen und pharmakognostischen Nomenclaturen oder Uebersicht aller lateinischen, deutschen und französischen Benennungen sämmtlicher chemischen Präparate des Handels und sämmtlicher rohen Arzneistoffe, von Ernst Friedrich Anthon. 2. Aufl. Leipzig J. L. Schrag's Verlag. (A. G. Hoffmann) 1860.

Um den Werth eines Handwörterbuchs mit einiger Sicherheit beurtheilen zu können, muss dasselbe erst eine Zeit lang dem Zwecke gedient haben, für den es geschrieben ist. Ref. sowohl als auch einige ihm bekannte Apotheker und Droguisten haben das vorliegende Handwörterbuch gleich beim Erscheinen der 2. Auflage in Gebrauch genommen und sich vielfältig überzeugt, dass dasselbe

als ein im heutigen Geschäftsleben unentbehrliches Instrument angesehen werden kann, welches den Pharmaceuten wie den Techniker und Kaufmann aus mancher unangenehmen Verlegenheit zu reissen im Stande ist. Man muss es desshalb einem jeden Geschäftsmann, der in pharmaceutischen und chemischen Gegenständen arbeitet, zum Gebrauche empfehlen.

Das Einzige, was an dem Buche auffallend erschien, ist eine gewisse Ungleichmässigkeit in der Wahl der Substanzen, deren Namen aufgeführt sind. Da der Verf. selbst wünscht, dass man ihm neue Namen angebe, so wollen wir ihn wenigstens auf einige für das Buch neue aufmerksam machen.

Gleich auf der ersten Seite vermisst man Acetum aromaticum, ebenso findet man eine sehr grosse Anzahl von wichtigen Tincturen nicht, von Syrupen nur den gewöhnlichen, dagegen sind Extracte und Succi in verhältnissmässig grosser Anzahl aufgeführt. Emplastra fehlen ganz. Es würde jedenfalls die Brauchbarkeit des Buches für Pharmaceuten sehr erhöht werden, wenn auch diese Gegenstände gleichmässig bedacht wären. Dem Droguisten wird das Buch in allen Fällen ausreichen und es scheint, als wenn der Verf. auch vorzugsweise für diesen Geschäftszweig sein Buch bestimmt hätte, indem er gerade diejenigen Waaren ausliess, welche nicht von den Droguisten gehalten zu werden pflegen.

Wenn wir aber auch nur die Rohwaaren in Rücksicht nehmen, so reichen diese, weil in bewundernswerther Vollständigkeit zusammengestellt, schon hin, um das Buch dem Apotheker und angehenden Pharmaceuten unentbehrlich und letzterem noch als Hülfsmittel bei seinen pharmakognostischen Studien werthvoll zu machen, da der Verf. überall die Stammpflanzen und Stammthiere angegeben hat.

Druckfehler sind Seltenheiten. In Bezug auf Ausstattung hat der Verleger jedenfalls die Wünsche seiner Abnehmer befriedigt.

E.

Berichtigung.

Heft 4 S. 121, Zeile 17 v. o. lies: 1) durch Einwirkenlassen von J auf PCl_3: $3PCl_3 + 2J = 2\ (PCl_5,\ JCl) + PCl_3$.

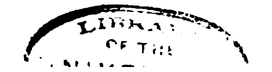
A. Wurtz, Ueber das Aethylenoxyd.

(Compt. rend. LIV. 277.)

Der Verf. mischte aequivalente Mengen von Aethylenoxyd und abgekühltem Brom in einem Rohr, schmolz dasselbe zu und liess es über Nacht in einer Kältemischung stehen. Es hatten sich in einer dicklichen Mutterlauge rubinrothe Prismen abgesetzt. Diese wurden zwischen zwei porösen Steinen getrocknet. Ihren Schmelzpunkt fand der Verf. bei 65°. Beim Erkalten gestand die dunkelrothe Flüssigkeit wieder zu einer Krystallmasse. Bei weiterem Erwärmen kam sie gegen 95° ins Sieden und lieferte einen orangegelben Dampf, der sich wieder zu einer Flüssigkeit und beim Erkalten zu Krystallen verdichtete. Als Destillationsrückstand blieb eine dickliche, wenig gefärbte Flüssigkeit, welche der Verf. für ein Zersetzungsproduct hält. Verf. theilt noch folgendes über die Krystalle mit: Sie entwickeln bei gewöhnlicher Temperatur einen scharfen Dampf und zersetzen sich, obgleich langsam, beim Aufbewahren in zugeschmolzenen Röhren; sie sind unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol und Aether und zeigen einen stechenden Geruch. Sie stellen eine einfache Verbindung von Brom mit Aethylenoxyd dar, die der Verf. in folgender Formel ausdrückt:

$$\left.\begin{matrix} Ɛ_2\,H_4Θ \\ Ɛ_2\,H_4Θ \end{matrix}\right\} Br_2.$$

Das Brom, sagt der Verf., sei nur lose mit dem Aethylenoxyd verbunden, daher rühre ohne Zweifel die rothe Farbe und der stechende Geruch der Verbindung. Wenn man diese mit Schwefelwasserstoff oder gewissen Metallen behandele, so werde das Brom entzogen und der sauerstoffhaltige Rest in Freiheit gesetzt. Besonders geeignet zeige sich hierzu das Quecksilber. Wenn man dieses mit den rothen Krystallen nur unvollkommen gemischt 24



Stunden zusammenstelle, so bemerke man eine schwache Wärmeentwicklung und erhalte am Ende eine farblose Masse, welche aus Bromquecksilber und einer flüchtigen Flüssigkeit bestehe. Diese letztere wurde im Oelbad abdestillirt und mehrmals über frisch geschmolzenes Kalihydrat rectificirt.

Bei gewöhnlicher Temperatur stelle der neue Körper eine farblose, schwach, aber angenehm riechende Flüssigkeit dar, welche bei niederer Temperatur zu einer bei + 9° erst wieder schmelzenden Krystallmasse erstarre, bei 102° siede und bei 0° ein spec. Gewicht von 1,0482 zeige. Ihre Zusammensetzung drückt der Verf. durch folgende Formel aus:

$$C_4H_8O_2 = \left\{ \begin{array}{l} C_2H_4O \\ C_2H_4O \end{array} \right.$$

deren Grösse er durch Dampfdichtebestimmung controlirte. Er fand die Zahl 3,10. Die angegebene Formel verlangt 3,047. [1]) Der Verf. hält es für wahrscheinlich, dass der neue Körper der Aether des Diaethylenalkohols sei, und giebt für diese Beziehung folgende typische Formelgleichung:

$$\left. \begin{array}{r} C_2H_4 \\ C_2H_4 \\ H_2 \end{array} \right\} O_3 - H_2O = C_4H_8O_2 ;$$

er vermuthet darin das Homologe des Dioxymethylens von Buttlerow.

Das Dioxyaethylen des Verf. löse sich in allen Verhältnissen in Wasser, Alkohol und Aether, es verbinde sich schwer mit Essigsäureanhydrid. Nach mehrtägigem Erhitzen mit diesem bei 120° erhielt der Verf. nur einige Tropfen einer Flüssigkeit, welche über 150° siedete und es war viel unverändertes Dioxyäthylen aus der unter 130° destillirten Fraction abscheidbar. Mit Ammoniak konnte er es nicht verbinden.

---

1) Wie man sieht, hat dieser Körper dieselbe Moleculargrösse wie der Acraldehyd, welcher durch Chlorzink aus Glycol entsteht. Der Siedepunkt des Acraldehyds wurde bei 110° gefunden; er soll einen stechenden Geruch haben. Trotzdem kann man sich kaum des Gedankens erwehren, ob die beiden Körper nicht identisch sein möchten. E.

Bei einem Versuch, das Brom der oben erwähnten Bromverbindung mit dem Silber von essigsaurem Silber zu verbinden und die übrigen Bestandtheile dieses Salzes an Stelle des Broms mit dem Dioxyaethylen zu vereinigen, beobachtete der Verf. zwar eine energische Reaction, erhielt aber nur einige Tropfen einer dicklichen hochsiedenden Flüssigkeit, welche man allenfalls für die gewünschte Essigsäureverbindung hätte halten können.

Ueberführung des Aethylenoxyds in gewöhnlichen Alkohol. Eine wässrige Lösung von Aethylenoxyd wurde in einem mit Kältemischung umgebenen Gefäss auf Natriumamalgam einwirken gelassen. Am folgenden Tage wurde die Flüssigkeit destillirt. Der Verf. erhielt Alkohol, welcher über kohlensaures Kali rectificirt den Geruch, Siedepunkt und die Zusammensetzung des gewöhnlichen Weingeists zeigte. Die bei der Destillation übrigbleibende alkalische Flüssigkeit habe Glycol und Polyaethylenglycole enthalten.

Verbindung des Aethylenoxyds mit Chlorwasserstoff. Als der Verf. in zwei mit Quecksilber gefüllte Proberöhren bei + 20° gleiche Volume Aethylenoxyddampf (Siedet bei 13°) und Chlorwasserstoffgas brachte und die Gase mischte, verschwanden die beiden Gase, wie wenn Ammoniak mit Chlorwasserstoff zusammengebracht werde. Es bilde sich chlorwasserstoffsaures Aethylenoxyd oder Glycolmonochlorhydrin.

(Der Analogie nach mit der Alkoholbildung müsste diese Verbindung, wenn man sie in einer typischen Formel ausdrücken will, so geschrieben werden:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_4H \\ H \end{matrix}\right\} \Theta, \qquad \left.\begin{matrix} C_2H_4Cl \\ H \end{matrix}\right\} \Theta,$$

Alkohol, Die Chlorwasserstoffverbindung (Monochloraethylalkohol),

und es fragt sich noch, ob derselbe nicht verschieden ist von dem Monochlorhydrin des Glycols, welches als die Chlorverbindung des Hydrooxyaethyls aufgefasst werden kann:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ \Theta H \end{matrix}\right\} Cl. \qquad \text{E.)}$$

A. Wurtz, Neue Bildungsweise einiger Kohlenwasserstoffe.

(Compt. rend. LIV. 387. 17. Februar 1862.)

Der Verf. hat Allyljodür (2 Mol.) und Zinkaethyl (1 Mol.) in zugeschmolzenen Röhren im Wasserbade erhitzt. Es zeigte sich eine sehr energische Reaction. Als die mit Eis umgebenen Röhren geöffnet wurden, entwickelte sich eine grosse Menge von Gas, welches zu 21 Proc. durch Kupferchlorürammoniak absorbirbar war und zu 50 Proc. von Schwefelsäure aufgenommen wurde. Der Verf. meint, das erstere sei Allylen, das letztere Aethylen. Das gebildete Jodzink war mit einer Flüssigkeit imprägnirt, welche durch Destillation getrennt wurde und zum grössten Theil auf dem Wasserbade überging. Der Verf. digerirte das Destillat mehrere Tage in einer zugeschmolzenen Röhre mit Kalium, unterwarf es dann der fractionirten Destillation und erhielt drei verschiedene Kohlenwasserstoffe, Amylhydrür, Amylen und Allyl. Das letztere bilde den grössten Theil des Products; es siedet bei 59° und bildet mit Brom eine feste Verbindung. An diesen beiden Eigenschaften hat es der Verf. erkannt; es liess sich leicht von den beiden andern genannten Körpern trennen. Das Gemenge der Kohlenwasserstoffe begann bei 25° zu sieden. Was von dieser Temperatur bis zu 32° übergeht, wurde der Hauptsache nach als Amylhydrür erkannt. Zwischen 32—39° ging vorzugsweise Amylen über, das aber noch mit Amylhydrür gemengt war. Die Analyse der Fraction 32—39° ergab folgende Resultate:

	Gefunden:	Berechnet für	
		$€_5H_{10}$	C_5H_{12}
Kohlenstoff	82,8	85,7	83,4
Wasserstoff	15,2	14,3	16,6

Die Dampfdichte wurde zu 2,4 gefunden, berechnet ist sie 2,44 für Amylen Der Rest von der Analyse wurde mit Brom behandelt; dieses verband sich energisch, bei der Destillation blieb die Verbindung nach dem Abgehen des Amylhydrürs zurück, sie siedet erst bei 175°.

Die Bildung des Amylens ist leicht begreiflich; diejenige des Amylhydrürs und der gasförmigen Kohlenwasserstoffe versinnlicht Verf. durch folgende Gleichung:

$$(C_2H_5)_2Zn + 2C_3H_5J = ZnJ_2 + \underset{Amylhydrür.}{C_5H_{12}} + \underset{Allylen.}{C_3H_4} + \underset{Aethylen.}{C_2H_4}.$$

Verf. hat jedoch noch andere, höher siedende Kohlenwasserstoffe erhalten. Bei 180° wurde ein solcher gesammelt, welcher die Zusammensetzung des Amylens hat und den der Verf. für Paramylen oder Diamylen erklärt $C_{10}H_{20}$.

Weiter theilt der Verf. noch mit, dass er versucht habe, das Bromür des Allyls dem Jodür zu substituiren, aber bei mehrtägigem Erhitzen desselben mit Zinkaethyl auf 120° sei keine Reaction eingetreten.

Schliesslich erwähnt er, dass auch Monobromamylen mit grosser Schwierigkeit auf Zinkaethyl reagire. Er habe 96 Stunden lange die beiden Körper bei 120—130° erhitzt; die Menge des abgeschiedenen Bromzinks sei sehr gering gewesen. Beim Oeffnen des Rohrs habe sich Gas entwickelt und bei der Destillation seien einige Tropfeu Flüssigkeit zwischen 60—100° übergegangen. Nach der Rectification über Kalium sei die ganze Menge unter 45° übergegangen. Verf. meint, es habe sich nach folgender Gleichung Amylen zurückgebildet:

$$(C_2H_7)_2Zn + (C_5H_9Br)_2 = (C_5H_{10})_2 + (C_2H_4)_2 + ZnBr_2.$$

Er versucht im Augenblick statt des Zinkaethyls Natriumaethyl anzuwenden, welches unter diesen Umständen leichter angegriffen werde.

(Ich muss darauf aufmerksam machen, dass ich am 28. Juni 1861 hier im Naturhistorisch-medizinischen Vereine mitgetheilt habe, dass Dr. Olewinsky auf meine Vermuthung, es würden sich die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} auf einfache und sichere Weise so darstellen lassen, dass man ein Bromür von C_nH_{2n-1} reagiren lasse auf ein Metallür von C_nH_{2n+1}, bereits Monobromamylen auf Zinkaethyl hat einwirken lassen und eine zwischen 70—80° siedende, knoblauchartig riechende, auf Wasser schwimmende Flüssigkeit erhielt. Ich bemerke dies nur, um mir das Recht zu wahren, in dieser Richtung neben Wurtz fortarbeiten zu dürfen. E.)

A. W. Hofmann. **Wirkung des Monochloressigsäureaethylaethers auf Triaethylamin und Triaethylphosphin; ferner des Cyansäureaethylaethers auf Diaethylamin und Triaethylamin.**

(Compt. rend. LIV. 252.)

1. *Wirkung des Monochloressigsäureaethylaethers auf Triaethylamin.* Eine Mischung beider Substanzen in vollkommen trockenem Zustand wurde während einiger Tage in einem zugeschmolzenen Rohr bei 100° erhitzt. Das Hauptproduct der hier eintretenden Reaction war das Chlorid einer Basis, deren Entstehung und Zusammensetzung der Verf. durch folgende Gleichung klar macht:

$$(C_2H_5)_3N + \left.\begin{matrix} C_2H_2ClO \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O = \left\{(C_2H_5)_3[C_2H_2(C_2H_5)O_2]N\right\} Cl.$$

Beim Zusatz von Platinchlorid zu der wässrigen Lösung der Reactionsproducte erhielt Verf. einen krystallinischen, schwer löslichen Niederschlag, den er der vorgenommenen Analyse gemäss durch folgende Formel ausdrückt:

$$C_{10}H_{22}NO_2PtCl_3 = \}(C_2H_5)_3[C_2H_2(C_2H_5)O_2]NCl,PtCl_2.$$

Auch das Goldsalz wurde dargestellt und zeigte eine entsprechende Zusammensetzung.

Die freie Base darzustellen, gelang dem Verf. nicht. Beim Behandeln des Chlorürs mit Silberoxyd bildete sich zwar Chlorsilber, aber in der Flüssigkeit fand sich Alkohol, der durch Destillation getrennt wurde, es blieb eine vollkommen neutral reagirende Substanz, welche beim Abdampfen in Krystallen erhalten werden konnte. Trotz neutraler Reaction bildet dieser Körper doch wohl characterisirte Salze mit Salpetersäure und Jodwasserstoff, und konnte mit Chlorwasserstoff und Platinchlorid oder Goldchlorid in die entsprechenden Doppelsalze übergeführt werden, deren erstes der Verf. durch folgende Formel darstellt:

$$C_8H_{18}NO_2PtCl_3 = [((C_2H_5)_3)C_2H_3O_2N]Cl,PtCl_2.$$

Der Unterschied dieser Verbindung von der obigen bestehe darin, dass an die Stelle von dem Radical C_2H_5 1 At. Wasserstoff eingetreten ist.

Das Nitrat dieser Base zeigte sich nach der Analyse des Verf. wie folgt zusammengesetzt:

$$C_8H_{18}N_2O_5 = [(C_2H_5)_3(C_2H_3O_2)N]NO_3.$$

Das Jodür ergab die merkwürdige Zusammensetzung:

$$C_{16}H_{35}N_2O_4J = [(C_2H_5)_3(C_2H_3O_2)N]J, C_8H_{17}NO_2.$$

Der Verf. erklärt sich die Bildung dieser Verbindung, indem er annimmt, dass aus der Verbindung:

$$C_8H_{19}NO_3 = \left.\begin{matrix}(C_2H_5)_3(C_2H_3O_2N\\H\end{matrix}\right\}O$$

ein Molecül Wasser ausgetreten und sich der Rest mit dem Jodid der ursprünglichen Base verbunden habe, und glaubt annehmen zu dürfen, dass das so entstandene Anhydrid Triaethylglycocoll sei:

$$C_8H_{17}NO_2 = C_2H_2(C_2H_5)_3NO_2,$$ [1]

da von dem gewöhnlichen Glycocoll eine entsprechend zusammengesetzte Chlorverbindung existire.

Die 3 Aethyl enthaltende Verbindung zeigt nach des Verf. Versuchen eine ungewöhnliche Resistenz. Während mehrerer Stunden mit concentrirtester Salpetersäure gekocht, erlitt sie keine sichtbare Veränderung. In salpetersaurer Lösung mit salpetriger Säure behandelt, dann zur Trockne verdampft, lieferte sie mit Salzsäure und Platinchlorid die ursprünglichen Salze.

Beim Erhitzen jedoch zersetzte sie sich vollständig, es destillirte eine stark alkalische Flüssigkeit über und blieb ein kohliger Rückstand. Nach einigen vorläufigen Versuchen des Verf. ergab sich, dass die erhaltene flüssige, sehr flüchtige Base keinesfalls Triaethylamin ist. Es sollen weitere Untersuchungen damit vorgenommen werden.

2. *Einwirkung des Monochloressigsäureaethylaethers auf Triaethylphosphin.* Es zeigte sich, dass sich die oben erwähnten Stickstoffverbindungen hier als Phosphorverbindungen wiederholten. Details wolle man in der Originalabhandlung nachsehen.

---

1) Wenn man das Glycocoll als Amidoessigsäure betrachtet, $C_2H_2(NH_2)OOH$, so wäre diese Verbindung zu schreiben:

$$C_2H_2\left(N\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right)OOC_2H_5.$$

E.

3. *Einwirkung von Cyansäureaethylaether auf Diaethylamin und Triaethylamin.* Bei tropfenweisem Zusatz von Cyansäureaethylaether zu vollkommen reinem Diaethylamin entstand eine bedeutende Wärmeentwicklung. Beim Erkalten gestand der Gefässinhalt zu einer krystallinischen Masse, welche leicht von der überschüssig zugesetzten Substanz durch Pressen zwischen Fliesspapier befreit werden konnte.

Die erhaltenen Krystalle zeigten sich in Wasser, Alkohol und Aether löslich, sie schmolzen bei 63° und destillirten bei 223° (corrigirt) ohne Zersetzung.

Der Verf. leitet aus der Analyse dieser Krystalle folgende Formel ab:

$$C_7H_{16}N_2O = CH(C_2H_5)_3N_2O$$

und denkt sich deren Bildung wie folgt:

$$\underset{\text{Diaethylamin.}}{H(C_2H_5)_2N} + \underset{\text{Cyansäureaether.}}{C(C_2H_5)NO} = \underset{\text{Triaethylharnstoff.}}{CH(C_2H_5)_3N_2O.}$$

Salze und Platin- und Golddoppelsalze konnte der Verf. mit den Krystallen nicht darstellen.

Wirkung der Alkalien zersetzte den Triaethylharnstoff in Diaethylamin, Aethylamin und Kohlensäure. Verf. drückt dies durch folgende Gleichung aus:

$$CH(C_2H_5)_3N_2O + H_2O = H(C_2H_5)_2N + H_2(C_2H_5)N + CO_2.$$

Bei einem Versuch des Verf, durch Einleiten von Cyansäuredampf in Triaethylamin eine dem Triaethylharnstoff isomere Substanz zu erzeugen, fand nur eine sehr langsame Absorption des Dampfes sta't und nach einiger Zeit setzten sich Krystalle von Cyanursäure aus der Lösung ab. Es hatte sich keine Verbindung gebildet.

Ebenso verband sich das Triaethylamin nicht mit Cyansäureaether. Es konnte weder bei gewöhnlicher, noch bei höherer, allmälig bis auf 200° gesteigerter Temperatur eine Verbindung bewirkt werden. Die bei mehreren Versuchen aus der Mischung angeschossenen Krystalle erwiesen sich als Cyanursäureaether. Das Triaethylamin wirke demnach ebenso, nur langsamer umsetzend auf den Cyansäureaether ein, wie das Triaethylphosphin.

Der Verf. schliesst aus seinen Versuchen, sowie aus andern analogen Erfahrungen, dass die Fähigkeit der Amine die Bestandtheile von Cyansäure zu fixiren bei den secundären Aminen ihre Grenze habe.

Schliesslich kündigt der Verf. noch die demnächstige Mittheilung der Untersuchung einer gelben krystallinischen Verbindung an, welche er beim Eintröpfeln von Cyansäureaether in einen mit vollkommen trockenem Schwefelwasserstoff gefüllten Ballon erhalten hat.

T. Musculus. Ueber die Umwandlung der Stärke in Dextrin und Zucker.

(Compt. rend. LIV. 194.)

Wenn man Amylum mit einer Lösung von Diastase digerire und von Zeit zu Zeit die gebildete Menge von Glycose bestimmt, so finde man, dass dieselbe so lange zunimmt, bis alles Amylum verschwunden ist (was man leicht durch Jodtinktur ermitteln kann). Von diesem Augenblicke an bilde sich, selbst wenn man einige Zeit erhitzt, keine Glucose mehr, trotzdem dass noch unverändertes Dextrin in der Flüssigkeit enthalten ist, wie dies auch Payen nachgewiesen hat. Wenn man jedoch jetzt wieder eine neue Quantität Amylum zusetzt, so beginne die Zuckerbildung von Neuem und dauere wieder bis zum Verschwinden des Amylums. Diess lässt sich so lange fortsetzen, bis die Kraft der Diastase erschöpft ist. Dieser Moment tritt nach den Angaben von Persoz und Payen dann ein, wenn 1 Theil Diastase 2000 Th. Amylum in Lösung gebracht haben.

Bei Anwendung von verdünnter Schwefelsäure als Saccharificationsmittel finde, wie Verf. früher schon angegeben, [1]) dasselbe statt, mit dem Unterschied, dass die Glucosebildung auch nach dem Verschwinden des Amylums noch fortdauert, jedoch mit ungemeiner Langsamkeit. Dieselbe Beobachtung hat Payen gemacht, und um die höchste Ausbeute an Glucose zu erhalten, war er genöthigt, 5 Stunden lang weiter zu erhitzen. Da die Umwandlung beschleu-

1) Vergl. diese Zeitschr. III. 379.

nigt wird, wenn man unter einem höheren Druck kochen lässt, so hat der Verf. gerathen, in geschlossenen Gefässen zu arbeiten. Man erreiche dadurch ausser Oeconomie auch noch ein weniger gefärbtes Product.

Nimmt man zu diesen Erfahrungen noch die Beobachtung von Payen hinzu, nach welcher bei der niedrigsten Temperatur, bei der überhaupt die Diastase noch auf Amylum wirkt, niemals Dextrin allein gebildet wird, sondern immer zugleich Glucose, so wird man veranlasst, den Schluss, welchen der Verf. zieht, für richtig zu halten. Er sagt, *die Umwandlung des Amylums durch die Diastase gehe nicht in der Weise von statten, dass zuerst eine isomere Substanz das Dextrin gebildet und dieses nachher durch Aufnahme von Wasser in Glucose übergeführt werde, sondern sie finde so statt, dass 3 Amylum* $= 3(C_{12}H_{10}O_{10})$ *unter Aufnahme von 4HO zerfallen in 2 Dextrin* $= 2(C_{12}H_{10}O_{10})$ *und 1 Glucose* $= C_{12}H_{12}O_{12}$.

Der Verf. vergleicht diese Zersetzung mit dem Prozess der sauren Verseifung der neutralen Fette, und wenn man etwas weiter geht wie der Verf., so lässt sich vielleicht die Annahme rechtfertigen, dass die Zusammensetzung des Amylums durch die Formel $C_{36}H_{30}O_{30}$ und diejenige des Dextrins durch die Formel $C_{18}H_{20}O_{20}$ ausgedrückt werden müsse, dass beide also nicht metamer, sondern polymer sind.

Erlenmeyer und Alexejeff, Wirkung von nascirendem Wasserstoff auf Zimmtsäure.

(Ann. Chem. Pharm. CXXI. 375.)

Die sehr merkwürdige Art der künstlichen Zusammensetzung der Zimmtsäure aus Acetyl und Benzoyl, welche Bertagnini [1]) kennen gelehrt hat, liess es als möglich erscheinen, dieselbe an ihrer Zusammenfügungsstelle auch wieder zu zerreissen, wenn man den beiden Bruchstücken Gelegenheit böte, sich jederseits mit Wasser-

1) Ann. Chem. Pharm. C. 25.

stoff zu verbinden. Ich stellte in der Absicht, aus der Zimmtsäure durch nascirenden Wasserstoff Acetyl- und Benzoylaldehyd zu erzeugen, mit Herrn Alexejeff aus Petersburg einige Versuche an. Wir brachten mit einer Zimmtsäurelösung, die noch viel ungelöste Zimmtsäure enthielt, Natriumamalgam in grossem Ueberschuss zusammen, da es ja immerhin denkbar war, dass der Wasserstoff nicht spaltend, sondern sich verbindend eintrete. In letzterem Falle konnte eine so grosse Menge aufgenommen werden, dass der Kohlenstoff vollständig gesättigt und die Zimmtsäure so in Pelargonsäure übergeführt werde.

Während der Reaction war kein besonderer Geruch bemerkbar. Nach Beendigung derselben schied sich auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure eine Substanz in farblosen klaren Tropfen, die beim Schütteln erstarrten, am Boden des Gefässes ab. Wir dachten, es sei das Homologe zu einer der Toluylsäuren. Mehrere übereinstimmende Elementaranalysen der gereinigten Substanz selbst, sowie des Silbersalzes und Bestimmungen des Silbers in letzterem führten zu der Annahme, dass der erhaltenen Säure die Zusammensetzung $C_9H_{12}O_2$ zukommt.

Aber trotzdem, dass die Analysen sehr genau mit dieser Zusammensetzung stimmende Resultate gegeben haben, wage ich doch nicht, die obige Formel für den unumstösslich richtigen Ausdruck derselben zu erklären, weil die Unterschiede in den Verhältnissen der Bestandtheile einer der Toluylsäure homologen und der unserer Formel entsprechenden Säure zu gering sind, um auf die blosse Analyse hin über die wahre Stellung unserer Substanz zu entscheiden.

Meines Wissens ist bis jetzt ein einziges Glied aus der Reihe, welcher die Säure $C_9H_{12}O_2$ angehören müsste, bekannt. Es ist die von Personne [1]) im Jahre 1856 aus dem Terpentinölhydrat dargestellte Terebentilsäure $C_8H_{10}O_2$, welche nur unvollkommen untersucht ist. Unsere Säure hat auch, wie Personne von der Terebentilsäure sagt, einen Bocksgeruch, aber ihr Schmelzpunkt liegt nach vorläufiger Bestimmung ungefähr bei 45°, während derjenige

1) Ann. Chem. Pharm. C. 253.

der Terebentilsäure von Personne bei 90° gefunden wurde. Diese Abweichung wäre der Annahme einer Homologie nicht geradezu widersprechend, aber ehe wir uns bestimmt dafür erklären, halten wir es für unumgänglich nöthig, die Terebentilsäure selbst genauer zu untersuchen und mit unserer Säure zu vergleichen. E.

Ed. Ménétriès. Ueber die bei der Einwirkung von Bromaethylen auf Strychnin entstehenden Verbindungen.

(Petersb. Acad. Bull. IV. 570, gelesen 1. November 1861.)

Durch Erhitzen von Strychnin mit Aethylenbromür während einer Viertelstunde in einer zugeschmolzenen Glasröhre bei 100° erhielt Verf., als er die Röhre erkalten liess, eine seidenglänzende weisse Masse, die bei einem Ueberschuss von Aethylenbromür eine breiartige Consistenz zeigte. Destillirte er dieses ab, so blieb ein weisser, trockner Rückstand, der sich, mit Wasser zum Sieden erhitzt, vollständig auflöste. Beim Erkalten der Lösung krystallisirte schon ein grosser Theil der Verbindung aus. Beim Abdampfen wurden grosse, vielfach verwachsene Krystallblättchen erhalten. Diese zeigten sich wenig löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser und in Weingeist. Die Lösung wurde nicht durch Ammoniak oder fixe Alkalien gefällt. Mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure erhielt die Substanz dieselbe Färbung wie das Strychnin. Mit saurem chromsauren Kali, mit Platinchlorid und mit Quecksilberchlorid bildeten sich in der Lösung Niederschläge von Doppelsalzen. Salpetersaures Silber brachte einen Niederschlag von Bromsilber hervor, der aber, wie die Analyse ergab, nur die Hälfte des Bromgehalts der Verbindung enthielt. Die andere Hälfte konnte nur durch Digestion mit feuchtem Silberoxyd ausgeschieden werden.

Aus seinen Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Brombestimmungen leitet der Verf. die Zusammensetzung $C_{23}H_{26}N_2O_2Br_2$ ab. Nach dem Verhalten zu salpetersaurem Silber schliesst der Verf., dass das Brom in folgender Weise darin enthalten sei:

$$\left.\begin{matrix} C_{21}H_{22}O_2 \\ C_2H_4Br \end{matrix}\right\} N_2Br.$$

Er meint, man müsse sie Strychninbromaethylbromür[1]) nennen.

Der Verf. stellte noch die salpetersaure, saure schwefelsaure und salzsaure Verbindung und das Doppelsalz der letztern mit Platinchlorid dar, welchem nach der Platinbestimmung die Formel

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{C_{21}H_{22}O_2}\\ \mathrm{C_2H_4Br}\end{matrix}\right\} \mathrm{N_2Cl,PtCl_2}$$

gegeben wird.

Die freie Basis, welche aus dem schwefelsauren Salz mit kohlensaurem Baryt dargestellt wurde, aber nicht krystallisirt erhalten werden konnte, ist nach dem Verf., wie die folgende Formel angiebt, zusammengesetzt:

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{C_{21}H_{22}N_2O_2}\\ \mathrm{C_2H_4Br}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\} \mathrm{O}.$$

Bei der Digestion der ursprünglichen Bromverbindung mit frisch gefälltem feuchten Silberoxyd färbte sich die Flüssigkeit plötzlich weinroth und reagirte stark alkalisch. Nach weiteren Untersuchungen nimmt der Verf. an, dass sich das Radical Monobromaethyl in das Radical Vinyl verwandelt habe. Es sei Strychninvinylammoniumoxydhydrat entstanden:

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{C_{21}H_{22}N_2O_2}\\ \mathrm{C_2H_3}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\} \mathrm{O}.$$

Beim Abdampfen der weinrothen Lösung der bromfreien Base erhielt Verf. eine weisse Salzmasse; diese gab mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure eine vorübergehende violette Färbung, sie zeigte sich leicht löslich in Wasser, die Lösung gab mit saurem chromsaurem Kali einen gelben Niederschlag von der Zusammensetzung

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{C_{21}H_{22}O_2}\\ \mathrm{C_2H_3}\end{matrix}\right\} \mathrm{N_2.\ Cr_2HO_4}.$$

Die weinrothe Lösung wurde durch Säuren oder Chlor entfärbt. Von Salzen wurde das saure schwefelsaure und das salzsaure Salz dargestellt und untersucht, ebenso das Platinchlorid-

1) Soll vielleicht heissen Strychninbromaethylammoniumbromür? E.

doppelsalz, dessen Zusammensetzung Verf. durch folgende Formel ausdrückt:

$$\left.\begin{matrix}C_{21}H_{22}O_2\\C_2H_3\end{matrix}\right\} N_2,Cl.\ PtCl_2.$$

Schliesslich erwähnt der Verf. noch eines Nitrosubstitutionsproducts der Vinylbase, welches er erhielt, indem er das durch Zusatz von Salpetersäure zu Strychninvinylammoniumoxydhydrat als weisses krystallinisches Pulver sich abscheidende Product in concentrirter Salpetersäure löste und stark eindampfte. Der erhaltene orangerothe Rückstand zersetzte sich beim Erhitzen unter Explosion und lieferte bei der Analyse Zahlen, die den Verf. zur Annahme folgender Formel für die Zusammensetzung derselben veranlassen:

$$\left.\begin{matrix}C_{21}H_{21}(NO_2)O_2N_2\\C_2H_3\\NO_2\end{matrix}\right\} O.$$

Weitere Untersuchungen behält sich der Verf. vor.

J. Personne. **Ueber die Verbindungen des Jods mit dem Zinn.**

(Compt. rend. LIV. 216.)

Weil die Angaben, die sich in Lehrbüchern und Zeitschriften über die Jodverbindungen des Zinns finden, so sehr verschieden lauten, hat es der Verf. für zweckmässig gehalten, das Studium dieser Verbindungen wieder aufzunehmen. Er theilt folgende Resultate mit.

Wirkung des Jods auf das Zinn. Wenn man gleiche Aequivalente Jod und Zinn (21 Grm. des ersteren und 10 Grm. des letzteren) in Pulverform zusammenmischt und in ein Glasrohr durch Zuschmelzen einschliesst, so beginnt bei 50° eine sehr heftige Reaction unter Lichterscheinung und die Masse wird vollkommen flüssig. Nach dem Erkalten findet man 1) einen Klumpen von metallischem Zinn, welcher genau die Hälfte von der angewandten Menge ausmacht, und 2) einen rothen, sehr schmelzbaren und flüchtigen Körper, der nach der Analyse des Verf. die Zusammensetzung SnJ_2 hat.

Wenn man auch Jod in Schwefelkohlenstoff gelöst auf einen grösseren Ueberschuss von Zinn bei gewöhnlicher oder bei 0° einwirken lässt, so bildet sich nach des Verf. Erfahrungen niemals einfach Jodzinn.

Das zweifach Jodzinn krystallisirt in orangerothen Octaëdern, welche man sehr gut ausgebildet erhält, wenn man sie aus der geschmolzenen Verbindung anschiessen lässt. Durch allmäliges Verdampfen einer Lösung des Körpers in Schwefelkohlenstoff werden Krystalle desselben Systems (wahrscheinlich des regulären?) erhalten, an welchen aber andere Formen vorkommen. Ausserdem bilden sich krystallinische Krusten, 1) wenn man an der Luft die Lösung des Körpers in überschüssiger Jodwasserstoffsäure verdunsten lasse (wohl gemengt mit Jod?); 2) indem man eine concentrirte Lösung des Einfach-Jodzinns mit einer ebenfalls concentrirten Lösung von Kaliumbijodid (Jodkalium und Jod) behandele.

Das Zweifach-Jodzinn schmilzt nach dem Verf. bei 146° unter Ausstossung gelber Dämpfe und erstarrt wieder bei 142°. Sein Siedepunkt könne nicht mit dem Quecksilberthermometer bestimmt werden. Es ist sehr löslich in Schwefelkohlenstoff und Chloroform, ebenso in vollkommen trockenem Benzin, Aether und Alkohol. Mit den letzten drei Lösungsmitteln scheint es wie das Zweifach-Chlorzinn Verbindungen zu bilden. Durch Wasser wird es zersetzt in Jodwasserstoff und Zinnoxyd. Es gelang dem Verf. nicht, Oxyjodüre, und ebenso nicht, Doppeljodüre mit Alkalimetallen zu erzeugen. Das Zweifach-Jodzinn absorbirt aber Ammoniak und bildet nach dem Verf. drei verschiedene Verbindungen, welche alle flüchtig sind und durch Wasser in Zinnsäure, Jodammonium und Ammoniak zerlegt werden. Verf. giebt folgende Verbindungen an:

1) $(SnJ_2)_2,(NH_3)_3$ gelb von Farbe 7,59 Proc. Ammoniak enthaltend.
2) $SnJ_2,(NH_3)_2$ weiss „ „ 9,86 „ „ „
3) $SnJ_2,(NH_3)_3$ weiss „ „ 14,15 „ „ „

Man erhalte diese Körper leicht, wenn man trockenes Ammoniak in eine Lösung von zweifach Jodzinn in Schwefelkohlenstoff oder Aether leite.

Einfach-Jodzinn wurde durch Behandeln von gepulvertem

Zinn mit Jodwasserstoff, oder nach Boullay durch doppelte Zersetzung von Jodkalium und Zinnchlorür in rothen, gelb reflectirenden Nadeln erhalten, welche bei der Schmelztemperatur des grünen Glases destilliren und dann eine lebhaft rothe Krystallmasse darstellen. Durch Wasser findet eine theilweise Zersetzung in Zinnoxydul und Jodwasserstoff statt. In der Wärme löst es sich auf in den Lösungen von Jodüren und Chlorüren der Alkalimetalle und in verdünnter Salzsäure. Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzin lösen nur geringe Mengen davon auf. Die Analyse führte den Verf. zu der Formel SnJ.

Oxyjodüre. Durch Einwirkung von kaltem und heissem Wasser erhielt der Verf. vier verschiedene Verbindungen, welchen er folgende Formeln beilegt:

			Analyse.		Berechnung.
1)	$(SnJ)_3,SnO$	enthaltend	38,28	Zinn	37,71
2)	$(SnJ)_{3,2}(SnO)$	„	43,38	„	42,73
3)	SnJ,SnO	„	46,93	„	46,75
4)	$SnJ,(SnO)_2$	„	54,40	„	55,41

Diese Verbindungen sind pulverig, und entweder orange oder hellgelb. Durch Wasser werden sie leicht verändert. Die Darstellung derselben mit einer constanten Zusammensetzung sei sehr schwierig.

Doppeljodüre. Der Verf. hat ausserdem einige Doppeljodüre dargestellt, welche früher schon von Boullay bekannt gemacht wurden:

$$(SnJ)_2,KJ,(HO)_3$$
$$(SnJ)_2,NH_4J,(HO)_3$$

Schliesslich giebt er noch an, dass man auch ein entsprechendes Zinnbibromür erhalten könne, wenn man unter Schwefelkohlenstoff befindliches Zinnpulver mit Brom versetze. Die Affinität des letztern zum Zinn sei grösser als die des Jods; man könne desshalb eine Verunreinigung des Broms mit Jod bei dieser Gelegenheit entdecken. Nachdem alles Brom absorbirt sei, lasse sich das Jod an der violetten Farbe, welche seine Lösung in Schwefelkohlenstoff zeige, erkennen.

H. Caron, Ueber die Darstellung des krystallisirten Siliciums.

(Ann. Chem. Pharm. LXXI. 245.)

Man macht ein Gemenge von 300 Th getrocknetem Fluorsiliciumkalium, 400 Th. gekörntem Zink, 80 Th. Natrium in kleinen Stücken; diese Mengenverhältnisse sind nicht die unbedingt nothwendigen, scheinen aber die beste Ausbeute an Silicium zu ergeben. Dieses Gemenge trägt man in einen Tiegel ein, welchen man, eben so wie den Deckel desselben, zu starkem Rothglühen erhitzt hat. Es erfolgt lebhafte Einwirkung; doch muss man manchmal, wenn der Deckel nicht stark genug erhitzt war, das Gemenge mit dem Rohr einer irdenen Pfeife in den Tiegel eindrücken. Sobald das Ganze in gutem Flusse ist, nimmt man den Tiegel heraus und lässt ihn erkalten. Es ist ganz nothwendig, dass die Operation rasch ausgeführt werde, weil sonst zu befürchten ist, dass der Tiegel durchlöchert werde und so ein Theil des Zinks und des Siliciums verloren gehe.

Nach dem Erkalten wird der Tiegel zerschlagen und die darin befindliche Zinkmasse herausgenommen, welche gut vereinigt ist, wenn die Operation richtig ausgeführt war; das krystallisirte Silicium findet sich fast ganz an dem oberen Theile. Man beseitigt alle Stückchen des Tiegels und die Schlacken, welche der Zinkmasse etwa noch anhängen, und schmilzt diese in einem Tiegel bei möglichst niedriger Temperatur, so dass nur das Zink flüssig wird und das Silicium ungeschmolzen bleibt. Man giesst das geschmolzene Zink ab und körnt es dabei, um es für eine neue Operation zu verwenden; in dem Tiegel bleiben die Siliciumkrystalle mit etwas anhängendem Zink. Dieser Rückstand wird mit concentrirter Salzsäure behandelt, welche das Zink und vorhandenes Eisen auflöst und das krystallisirte Silicium noch etwas bleihaltig (wenn das angewendete Zink nicht ganz rein war) zurücklässt. Man beseitigt das Blei durch Kochen der Krystalle mit concentrirter Salpetersäure; man wascht gut aus, und mittelst Flusssäure beseitigt man dann das oxydirte Silicium und etwa noch vor-

handene Stückchen des Tiegels. Man wascht nochmals und trocknet. So erhält man reines krystallisirtes Silicium.

Will man dieses Silicium schmelzen, so braucht man es nur mit etwas Fluorsiliciumkalium zu mengen und in einen doppelten Tiegel zu bringen, worin man es mit einer starken Schichte grob gepulverten weissen Glases überdeckt. Man erhitzt während einiger Zeit auf eine zum Schmelzen von Gusseisen hinreichende Temperatur; man nimmt dann den Tiegel aus dem Feuer, und wenn er eben aufhören will zu glühen, taucht man ihn in kaltes Wasser, um das Glas leichter zerreiblich zu machen. Man zerschlägt alsdann den Tiegel mit grosser Vorsicht und findet eine geschmolzene Masse von Silicium, umgeben von Glas, welches sich mittelst eines Hammers und einer Spitze von gehärtetem Stahl leicht wegnehmen lässt. Um die Siliciummasse noch vollständiger zu reinigen, muss man sie längere Zeit mit concentrirter Flusssäure kochen lassen; man ist dann gewiss, die etwa noch vorhandenen Stückchen Schlacke, wenn diese nicht gerade ganz von Silicium umgeben sind, beseitigt zu haben.

Das geschmolzene wie das krystallisirte Silicium wird durch eine Mischung von Salpetersäure und Flusssäure angegriffen; diese Mischung ist die einzige Säure, in welcher es sich auflöst.

Ueber die specifische Wärme einiger einfachen Körper.

Von V. *Regnault*.[1])

Magnesium. — Ein etwa 92 Grm. schweres Stück Magnesium, durch Reduction von Chlormagnesium mittelst Natrium in hoher Temperatur erhalten, wurde zu den Versuchen angewendet. Zwei Bestimmungen ergaben die spec. Wärme des Magnesiums zwischen 98 und 23° = 0,2466 und 0,2583; das Mittel, 0,2499, giebt mit dem Atomgewicht Mg = 12 das Product 3,00, welche Zahl sich derjenigen sehr nähert, die im Durchschnitt für die meisten starren Elemente als Product aus der specifischen Wärme und dem Atomgewicht gefunden wurde. Regnault betrachtet die Formel MgO für die Magnesia als durch die spec. Wärme des Magnesiums bestätigt.

---

1) Im Auszug aus Ann. chim. phys. [3] LXIII, 5 durch Ann. Chem. Pharm. CXXI, 236.

Lithium. — Ein nicht ganz 1 Grm. schweres Kügelchen von Lithium, von Debray nach Bunsen's Verfahren dargestellt, diente zu 3 Versuchen, welche die spec. Wärme dieses Metalls, zwischen 100 u. 27°, = 0,9412; 0,9405 u. 0,9407, im Mittel = 0,9408 ergaben. Das Product aus dieser Mittelzahl mit dem gewöhnlich angenommenen Atomgewicht Li = 6,4 ist 6,02; Regnault sieht darin einen weiteren Beweis für seine schon früher aus der spec. Wärme des Chlorlithiums abgeleitete Schlussfolgerung, dass das Atomgewicht des Lithiums halb so gross, als gewöhnlich geschieht, anzunehmen und die Formel des Lithions (analog wie er es für Kali und Natron vorgeschlagen) Li_2O zu schreiben sei.

Osmium. — Von Chapuis dargestelltes, durch Reduction des Chlordoppelsalzes von Osmium und Ammonium in Wasserstoffgas und starkes Zusammendrücken des reducirten Metalls erhaltenes Osmium ergab die spec. Wärme zwischen 98 und 19° = 0,03113; das Product mit dem Atomgewicht Os = 99,5 ist = 3,10, das für das Osmium angenommene Atomgewicht und die Formel OsO_3 für die Osmiumsäure bestätigend.

Rhodium. — Von Chapuis möglichst rein dargestelltes Rhodium, durch Erhitzen des Chlordoppelsalzes von Rhodium und Ammonium erhalten und durch starkes Zusammenpressen vereinigt, ergab in zwei Versuchen die spec. Wärme zwischen 98 und 20° = 0,05522 und 0,05532, im Mittel = 0,05527, welche letztere Zahl mit dem Atomgewicht Rh = 52,2 das Product 2,89 giebt; Regnault vermuthet, dass die spec. Wärme in Folge eines Rückhalts an Iridium in dem untersuchten Rhodium etwas zu klein gefunden wurde. Eine in der Pariser Münze geschlagene Medaille aus Rhodium ergab in zwei Versuchen die spec. Wärme zwischen 97 und 11° = 0,05742 und 0,05865, im Mittel = 0,05803, welche letztere Zahl mit dem Atomgewicht Rh = 52,2 das Product 3,03 giebt.

Iridium. — Von Chapuis dargestelltes, durch Glühen von Chloriridiumkalium mit kohlensaurem Natron reducirtes und nach dem Auswaschen durch starkes Zusammenpressen zu Einer Masse vereinigtes Iridium ergab in zwei Versuchen die spec. Wärme zwischen 98 und 21° = 0,04200 und 0,04172, im Mittel = 0,04186, welche Zahl mit dem Atomgewicht Ir = 98,7 das Product 4,13 ergiebt; Regnault betrachtet dieses Iridium als noch durch die im Platinerz es begleitenden Metalle von kleinerem Atomgewicht und grösserer spec. Wärme verunreinigt. — Von Debray dargestelltes, nach dessen Ansicht höchstens noch etwas Ruthenium enthaltendes Iridium, das durch Erhitzen bis zum beginnenden Schmelzen zu Einer Masse vereinigt war, ergab die spec. Wärme zwischen 99 und 17° in zwei Versuchen = 0,03246 und 0,03273, im Mittel = 0,03259, welche Mittelzahl mit dem Atomgewicht Ir = 98,7 das Product 3,22 giebt. Regnault vermuthet, dass letzteres Iridium noch etwas Ruthenium enthalten habe, und die spec. Wärme dieses Metalls in ganz reinem Zustande kleiner sei als 0,0325.

Mangan. — Ein von Rousseau durch Reduciren von natürlichem Hyperoxyd im Kohletiegel erhaltenes, geschmolzen gewesenes Stück Mangan, welches sehr spröde war, krystallinische Textur zeigte und beträchtlich viel Kohlenstoff und Silicium enthielt, ergab die spec. Wärme zwischen 98 und 20° = 0,1832, welche Zahl mit dem Atomgewichte Mn = 27,6 das Product 3,68 giebt. Von Brunner nach dem von Letzterem angegebenen Verfahren [1]) dargestelltes, durch Zusammenschmelzen vereinigtes Mangan, welches sich unter dem Hammer platt schlagen liess, beim Feilen schöne Politur annahm, übrigens doch einen geringen Siliciumgehalt erkennen liess, ergab bei zwei Versuchen die spec. Wärme zwischen 97 und 14° = 0,1207 und 0,1227, im Mittel = 0,1217, welche Mittelzahl mit dem Atomgewicht Mn = 27,6 das Product 3,36 giebt. Nach Regnault's Vermuthung ist die spec. Wärme des ganz reinen Mangans = 0,114 etwa.

Nickel. — Von Rousseau durch heftiges Glühen (in dem Gebläsefeuer) eines in einem irdenen Tiegel eingeschlossenen Gemenges von Nickeloxydul und Chlorammonium erhaltenes Nickel — durch Schmelzen vereinigte Massen, die sich unter dem Hammer ausplatten und leicht feilen liessen — ergab in zwei Versuchen die spec. Wärme zwischen 97 und 17° = 0,10659 und 0,10845, im Mittel 0,10752, welche Zahl mit dem Atomgewicht Ni = 28 das Product 3,01 giebt. Von Dumas übergebenes und von Diesem als sehr rein betrachtetes Nickel, welches kugelförmige Massen bildete, ergab in fünf Versuchen die spec. Wärme zwischen 97 und 12° = 0,10970; 0,11169; 0,11100; 0,11071; 0,11112, im Mittel = 0,1108, welche Mittelzahl mit dem Atomgewicht Ni = 28 das Product 3,10 giebt.

Kobalt. — Von Rousseau, durch heftiges Glühen eines Gemenges von Kobaltoxydul und Chlorammonium im Gebläsefeuer, dargestelltes Kobalt, welches, zu geschmolzenen Massen vereinigt, hämmerbar und leicht zu feilen war, ergab in zwei Versuchen die spec. Wärme zwischen 97 und 12° = 0,10113 und 0,10075, im Mittel = 0,10094, welche Zahl mit dem Atomgewicht Co = 28 das Product 2,83 giebt; Regnault vermuthet, dass dieses Nickel noch einen anderen Körper enthielt. — Von Dumas mitgetheiltes und von Diesem als rein betrachtetes Nickel hatte theilweise die Form runder Kugeln, theilweise die kleiner Barren; es liess sich kalt ausplatten und leicht feilen. Die kugelförmigen Massen ergaben in vier Versuchen die spec. Wärme zwischen 98 und 10° = 0,10494; 0,10593; 0,10658; 0,10740, im Mittel = 0,10620, welche Zahl mit dem Atomgewicht Co = 28 das Product 2,97 giebt. Die barrenförmigen Massen ergaben in zwei Versuchen die

1) Durch Reduction aus Fluormangan mittelst Natrium; vergl. Ann. Chem. Pharm. CII, 330. Brunner selbst fand so dargestelltes, durch Zusammenschmelzen vereinigtes Mangan sehr spröde und so hart, dass es den bestgehärteten Stahl ritzt.

spec. Wärme zwischen 97 und 8° = 0,10772 und 0,10682, im Mittel = 0,10727, welche letztere Zahl mit dem Atomgewicht Co = 28 das Product 3,00 giebt.

Wolfram, welches von Rousseau durch Reduction der Wolframsäure mittelst Wasserstoff bei sehr hoher Temperatur dargestellt war, ergab in zwei Versuchen die spec. Wärme zwischen 98 und 12° = 0,03358 und 0,03326, im Mittel = 0,03342, welche Zahl mit dem Atomgewicht W = 92 das Product 3,07 giebt.

Silicium. — Um zur Entscheidung darüber, welches Atomgewicht dem Silicium beizulegen sei, beizutragen, hat Regnault die spec. Wärme dieses Elementes untersucht, und zwar sowohl die des nach Sainte-Claire Deville's Verfahren dargestellten krystallisirten Siliciums, als auch die des durch Schmelzen des ersteren bei sehr hoher Temperatur erhaltenen.

Von Deville erhaltenes krystallisirtes Silicium ergab in drei Versuchen die spec. Wärme zwischen 98 und 19° = 0,1655; 0,1686; 0,1679, im Mittel = 0,1673. Von Rousseau dargestelltes krystallisirtes Silicium ergab in zwei Versuchen die spec. Wärme zwischen 98 und 15° = 0,1757 und 0,1767, im Mittel = 0,1762; in einer anderen Operation dargestelltes in drei Versuchen die spec. Wärme zwischen 100 und 12° = 0,1712; 0,1751; 0,1722. Sehr schön krystallisirtes, von Caron dargestelltes [1]) Silicium endlich ergab in drei Versuchen die spec. Wärme zwischen 100 und 21° = 0,17811; 0,17986; 0,17818, im Mittel = 0,1787. Die Durchschnittszahl aus diesen vier Mittelresultaten (0,1673; 0,1762; 0,1742; 0,1787) giebt 0,1774 als die spec. Wärme des krystallisirten Siliciums.

Von Deville erhaltenes geschmolzenes Silicium, welches einen gut vereinigten Barren bildete, aber nicht frei von eingeschlossener glasiger Substanz war, ergab in drei Versuchen die spec. Wärme zwischen 98 und 21° = 0,1568; 0,1533; 0,1571, im Mittel = 0,1557. Von Caron erhaltenes, zu Einer anscheinend ganz homogenen Masse zusammengeschmolzenes Silicium ergab in zwei Versuchen die spec. Wärme zwischen 99 und 11° = 0,1611 und 0,1648, im Mittel = 0,1630. Eine grössere Menge von Caron dargestellten Siliciums, das in mehrere kleine Barren gegossen war, ergab in zwei Versuchen die spec. Wärme zwischen 100 und 21° = 0,1757 und 0,1738, im Mittel = 0,1747, und nach dem Zusammenschmelzen zu einer einzigen Masse in zwei Versuchen die spec. Wärme zwischen 99° und 22° = 0,1782 und 0,1767, im Mittel = 0,1750. Dem geschmolzenen Silicium kommt hiernach dieselbe spec. Wärme zu wie dem krystallisirten.

Aber diese spec. Wärme giebt mit keinem der Atomgewichte, welche für das Silicium vorgeschlagen worden sind, das Product, welches sonst aus

---

1) Vergl. S. 177.

dem Atomgewicht eines starren Elementes und der spec. Wärme desselben folgt. Es ist das Product von 0,176 mit

$$Si = 21,3 \text{ (wo Kieselsäure } = SiO_3) = 3,75;$$
$$Si = 14,2 \text{ („ „ } = SiO_2) = 2,50;$$
$$Si = 7,1 \text{ („ „ } = SiO) = 1,25.$$

Nach Regnault wäre somit anzunehmen, entweder dass der Kieselsäure keine der bisher für sie vorgeschlagenen Formeln zukomme, oder dass das krystallisirte Silicium kein einfacher Körper sei, sondern noch einen bisher unbeachtet gebliebenen Bestandtheil enthalte, oder endlich dass das Silicium eine Ausnahme von der sonst für die Atomgewichte und specifischen Wärmen der Elemente stattfindenden Gesetzmässigkeit mache. Regnault macht darauf aufmerksam, dass diese Gesetzmässigkeit für das Silicium existirte, wenn man die Formel der Kieselsäure Si_2O_5 schriebe, wo das Atomgewicht Si = 17,75 und das Product aus dem Atomgewicht in die spec. Wärme = 3,12 wäre; Er hebt hervor, was allenfalls sich für diese Formel der Kieselsäure anführen liesse und dass dieselbe nach dem für mehrere Verbindungen des Siliciums Bekannten nicht wohl annehmbar ist. Er erwähnt endlich noch der Möglichkeit, dass das Silicium bezüglich der spec. Wärme ähnliche Anomalien zeige, wie Er sie für den Kohlenstoff in den verschiedenen Zuständen desselben nachgewiesen, und dass die spec. Wärme des krystallisirten oder des geschmolzenen Siliciums nicht diejenige sei, welche diesem Element in seinen Verbindungen zukommt.

Bor. — Für die drei Modificationen, welche für Bor unterschieden worden sind [1]) — amorphes, graphitartiges und krystallisirtes Bor — wurden Versuche zur Ermittelung der spec Wärme ausgeführt.

Die Versuche mit amorphem Bor ergaben kein sicheres Resultat. Wurde solches Bor, durch Schlagen in einem Stahlmörser zu Scheiben zusammengepresst, zur Ermittelung seiner spec. Wärme stark abgekühlt und dann in wärmeres Wasser getaucht, so entwich eine grosse Menge Luft, die bei der niedrigen Temperatur absorbirt worden war, und machte das Resultat des Versuches unsicher. Wurde im Gegentheil das Bor in einem von Wasserdampf umgebenen Raume erhitzt, um dann in kälteres Wasser getaucht zu werden, so erhöhte sich seine Temperatur bis über 100°, in Folge theilweiser Oxydation zu Borsäure. Bei drei Versuchen, wo die Menge der gebildeten Borsäure bestimmt und bezüglich der bekannten spec. Wärme der letzteren, aber nicht bezüglich der Wärmewirkungen bei der Bildung von Borsäurehydrat und dem Lösen desselben in Wasser, in Rechnung genommen wurde, ergab sich die spec. Wärme des amorphen Bors = 0,4053; 0,3483; 0,3598, welche Zahlen unter sich wenig übereinstimmen und nach Regnault nicht einmal als die spec. Wärme des amorphen Bors annähe-

1) Vergl. Ann. Chem. Pharm. CI, 113 und CV, 67.

rungsweise gehend zu betrachten sind. — Als das amorphe Bor, um es weniger leicht oxydirbar zu machen, zu Scheiben zusammengepresst, längere Zeit in Wasserstoffgas bei 200° erhalten wurde, zeigte es keine Aenderung seines Aussehens, aber dann an die Luft gebracht entzündete es sich und verbrannte zu Borsäure, unter gleichzeitiger Bildung von Wasser; das amorphe Bor hatte hiernach beim Erkalten im Wasserstoffgas grosse Mengen desselben condensirt, welche sich dann in Berührung mit der Luft entzündeten.

Von Debray dargestelltes graphitartiges Bor ergab in drei Versuchen die spec. Wärme zwischen 100 und 17° = 0,2299; 0,2275; 0,2481, im Mittel = 0,2352.

Krystallisirtes Bor, von Deville erhalten, ergab in drei Versucheu die spec. Wärme zwischen 98 und 10° = 0,2657; 0,2552; 0,2657, im Mittel = 0,2622. Ein von Rousseau dargestelltes Präparat, mit Flusssäure behandelt, aber doch vielleicht noch etwas Aluminium enthaltend, ergab in zwei Versuchen die spec. Wärme zwischen 98 und 12° = 0,2280 nnd 0,2226, im Mittel = 0,2253. Ein drittes, von Debray dargestelltes Präparat ergab in zwei Versuchen die spec. Wärme zwischen 100 und 14° = 0,2584 und 0,2564, im Mittel = 0,2574.

Regnault betrachtet nur die für das krystallisirte Bor erhaltenen Resultate als etwas Vertrauen verdienend und setzt die spec. Wärme desselben = 0,250; diese letztere Zahl giebt mit dem Atomgewicht B = 10,9 (nach welchem der Borsäure die Formel BO_3 zukommt) das Product 2,73. Diese Zahl nähert sich dem für andere starre Elemente als Product aus dem Atomgewicht in die spec. Wärme gefundenen Zahlen; doch betrachtet er diese annähernde Uebereinstimmung nicht als einen Beweis dafür, dass der Borsäure wirklich die Formel BO_3 zukomme, sofern das krystallisirte Bor wohl noch ein anderes Element enthalten könne, welches die spec. Wärme des Bors erheblich abändere.

J. v. Liebig, Darstellung von Jodlithium, Jodcalcium, Jodkalium, Jodnatrium.

(Ann. Ch. Pharm. CXXI. 222.)

In neuerer Zeit wird von den Photographen häufig Jodlithium verlangt, und es ist für Manchen vielleicht die folgende einfache Methode zu dessen Darstellung willkommen.

Ein Theil fein zerriebener rother oder sogenannter amorpher Phosphor wird in einer hinlänglich grossen Porcellanschale mit der

40fachen Menge warmen Wassers übergossen, und dazu nach und nach zwanzig Theile trockenes Jod gesetzt, welches durch Reiben mit dem Pistille mit dem Phosphor in innige Berührung gebracht wird. Die Flüssigkeit wird anfänglich tief dunkelbraun, welche Farbe bei längerer Berührung mit dem Phosphor, schneller beim Erwärmen im Wasserbade sich verliert; wenn die Flüssigkeit farblos geworden ist, so giesst man sie von dem kleinen Rückstande von Phosphor ab und sättigt sie vollständig mit Baryt, im Anfang mit kohlensaurem Baryt, zuletzt mit Barytwasser, so dass sie eine schwach alkalische Reaction zeigt; zur Hälfte gesättigt, fängt sie schon an dicklich zu werden vom gefällten phosphorsauren Baryt; ist sie vollkommen neutralisirt, so filtrirt man sie vom Niederschlag ab und wascht diesen vollständig aus. Das klare Filtrat enthält jetzt Jodbarium, welches beim Abdampfen durch Anziehung von Kohlensäure den kleinen Ueberschuss von Aetzbaryt, der beigemischt sein konnte, verliert.

Sättigt man die durch Einwirkung des Jods auf Phosphor erhaltene saure Flüssigkeit mit dünner Kalkmilch, so erhält man nach Absonderung des Niederschlags in dem Filtrate Jodcalcium; aus beiden Lösungen lässt sich jetzt leicht durch Fällung mit kohlensaurem Lithion Jodlithium darstellen.

Anstatt des amorphen Phosphors kann man auch gewöhnlichen Phosphor nehmen; die Einwirkung ist dann rascher, aber auch heftiger; ein Theil des gewöhnlichen Phosphors geht hierbei in amorphen über. Durch einen kleinen Zusatz von Jod zu der klar abgegossenen Flüssigkeit (Phosphorsäure und Jodwasserstoffsäure), so dass sich diese eben nur gelblich färbt, vermeidet man die Bildung von phosphoriger Säure.

Auf sieben Unzen verbrauchtes Jod setzt man der Jodbarium- oder Jodcalciumlösung zwei Unzen kohlensaures Lithion mit Wasser fein abgerieben zu; diese Mischung muss 12 bis 24 Stunden stehen, ehe alles Lithion den Kalk oder Baryt gefällt hat und an deren Stelle getreten ist. Einen kleinen Rest von Kalk oder Baryt fällt man aus der Lösung mit einer kalten wässerigen Lösung von kohlensaurem Lithion.

Man kann auch die Mischung von Phosphorsäure und Jod-



wasserstoffsäure, im Wasserbade erwärmt, geradezu mit kohlensaurem Lithion sättigen, in welchem Falle man phosphorsaures Lithion, welches sich vollkommen abscheidet, und Jodlithium erhält; das phosphorsaure Lithion kann man durch Erwärmen mit Jodbarium leicht in Jodlithium überführen, wenn man der Mischung eine Spur Schwefelsäure zusetzt; das im Ueberschuss bleibende Jodbarium wird mittelst einer wässerigen Lösung von kohlensaurem Lithion in Jodlithium übergeführt.

Es ist nicht nöthig, die Mischung von Phosphorsäure und Jodwasserstoffsäure ganz mit Baryt oder Kalk zu sättigen, sondern es genügt, das erhaltene Volum der sauren Flüssigkeit in zwei Theile zu theilen, dem einen Theil Kalk oder Baryt bis zur Neutralisation zuzufügen, dann die andere Hälfte der sauren Flüssigkeit damit zu mischen und mit kohlensaurem Lithion ohne weiteres zu neutralisiren. Der in der Flüssigkeit vorhandene Kalk oder Baryt reicht mehr als hin, um die Phosphorsäure zu sättigen. Man hat nach diesem Verfahren anstatt zwei Niederschlägen nur einen auszuwaschen. Es liegt auf der Hand, dass man das Jodbarium oder Jodcalcium durch Fällung mit kohlensaurem Kali oder Natron in Jodkalium oder Jodnatrium verwandeln kann.

Wenn irgend eine Schwierigkeit in den sonst so bequemen Methoden mit Eisen besteht, so liegt diese für den Fabrikanten darin, dass er genöthigt ist, einen merklichen Ueberschuss von Kali zur Prüfung zuzusetzen, und dass er kein reines Kali, wegen des hohen Preises desselben, dazu benutzen kann; die Folge der Anwendung von Kali, welches Chlorkalium und schwefelsaures Kali enthält, ist eine Verunreinigung des Jodkaliums mit diesen Salzen, oder er behält eine Menge Mutterlauge zurück, die er wieder auf Jod bearbeiten muss. Verf hat darum Herrn Michael Pettenkofer veranlasst, aus dem nach obigem Verfahren dargestellten Jodcalcium mittelst reinen schwefelsauren Kali's Jodkalium darzustellen; die von ihm erhaltenen Resultate sind folgende:

Eine Unze Phosphor wurde in einer Porcellanschale mit ungefähr 36 Unzen heissem Wasser übergossen. In die den geschmolzenen Phosphor enthaltende Flüssigkeit trug man unter beständigem Umrühren so lange wohl zerriebenes englisches Jod

($13^1/_2$ Unzen) ein, als dieses sich noch farblos löste. Es blieb nur eine geringe Menge von amorphem Phosphor zurück. Hierauf goss man die klare, wasserhelle Flüssigkeit von dem wenigen rothbraunen Bodensatze ab und wusch diesen mit etwas Wasser. Die vereinigten klaren Flüssigkeiten wurden so lange mit einer aus 8 Unzen gebrannten Kalks bereiteten Kalkmilch versetzt, bis die Flüssigkeit alkalisch reagirte. Die Flüssigkeit brachte man sodann auf Leinwand. Der Rückstand von phosphorsaurem und phosphorigsaurem Kalk mit überschüssigem Kalkhydrate wurde gut ausgewaschen. Die Jodcalcium enthaltende Flüssigkeit versetzte man mit einer noch heissen Lösung von 9 Unzen krystallisirten schwefelsauren Kali's in ungefähr 48 Unzen Wasser, und liess das Gemenge sechs Stunden lang stehen. Der ausgeschiedene schwefelsaure Kalk wurde von der Jodkaliumlösung mittelst Coliren durch Leinwand getrennt, der im Colatorium befindliche Niederschlag mit etwas Wasser ausgewaschen und ausgepresst. Die klare Flüssigkeit wurde nun bis auf ungefähr ein Liter eingedampft, dann mit einer Auflösung von reinem kohlensauren Kali (Sal Tartari) so lange versetzt, als noch ein Niederschlag von kohlensaurem Kalk entstand. Nachdem der anfangs gallertartige Niederschlag sich verdichtet hatte, filtrirte man die Flüssigkeit, wusch den im Filtrum gebliebenen Rückstand aus und verdampfte die Lauge zur Krystallisation. Die Krystalle wurden gesammelt, getrocknet und gewogen. Sie betrugen 13 Unzen. Die noch übrige Mutterlauge wurde zur Trockne verdampft und lieferte noch $3^1/_2$ Unzen völlig reines pulverförmiges Jodkalium.

Prof. Böttger, Eine Wasserstoffgaslampe mit starkleuchtender Flamme.

(Pol. Notizbl. XVII, 4.)

Lange Zeit hindurch war man bekanntlich der Ansicht, dass die Lichtstärke einer Gasflamme grösstentheils durch das im Leuchtgase enthaltene Elayl- oder ölbildende Gas bedingt werde. Seitdem man aber durch sorgfältig angestellte Analysen gefunden, dass selbst im besten Leuchtgase immerhin nur eine verhältnissmässig geringe Quantität dieses schweren Koh-

lenwasserstoffgases enthalten ist, dagegen in bedeutend vorwaltender Menge ein Gemisch von ausserordentlich wenig oder gar nicht zur Leuchtkraft beitragenden Gasen, wie Grubengas, Wasserstoffgas und Kohlenoxydgas darin angetroffen wird, so dürfte wohl kaum zu bezweifeln sein, dass die bei der trocknen Destillation organischer Körper in sehr beträchtlicher Menge gleichzeitig mit auftretenden, zum Theil sehr flüchtigen und jenen Gasen mechanisch beigemengten flüssigen Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Cumol, Toluol u. s. w. es sind, welche die Leuchtkraft einer Gasflamme hauptsächlich bedingen. Um diess nun, z. B. bei chemischen Vorträgen, durch einen recht instructiven Versuch anschaulich zu machen, bediene ich mich schon seit Jahren eines nach meiner Angabe construirten, sehr einfachen Apparates, worin, gleich wie in einem Doebereiner'schen Feuerzeuge, durch Aufeinanderwirkung von roher käuflicher Salzsäure auf Zinkabfälle aller Art, gewöhnliches Wasserstoffgas entwickelt wird, das durch beliebige Stellung zweier Hähne bald in unvermischtem Zustande, bald mit Benzoldämpfen imprägnirt, aus einer gemeinsamen Brennmündung ausströmen und bei Annäherung eines Platinschwamms entzündet werden kann.

Da das aus fettem Oel, aus Harz oder aus bituminösem Schiefer bereitete Gas bekanntlich mit einer stärker leuchtenden Flamme brennt als das aus gewöhnlichen Steinkohlen oder aus Holz bereitete Gas, und zwar unstreitig nur in Folge der bei der trockenen Destillation jener Stoffe gleichzeitig in verhältnissmässig sehr grosser Menge auftretenden, dem Gase beigemischten flüssigen Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Cumol, Toluol und dergleichen, so lässt sich die Leuchtkraft des gewöhnlichen, bloss aus Steinkohlen oder aus Holz bereiteten Gases, meinen Erfahrungen zufolge dadurch ungemein erhöhen, dass man dasselbe in einen unmittelbar hinter dem in jeder Haushaltung befindlichen Gasmesser angebrachten schmalen, etwas langen, mit gewöhnlichem Benzol bis zu $^3/_4$ angefüllten Blechkasten eintreten und hier über das Niveau jener überaus flüchtigen Flüssigkeit hinstreichen lässt, und dann erst, mit den Dämpfen dieser Flüssigkeit gehörig beladen, dasselbe durch die eigentliche Röhrenleitung zu den einzelnen Brennmündungen weiter führt.

Chloracetisation, eine neue Methode, örtliche Anästhesie zu erzeugen.

Theoretische Ansichten haben Fournié veranlasst, auf einen Theil seines Körpers den Dampf eines Gemisches von Essigsäure und Chloroform wirken zu lassen, in der Hoffnung, eine locale Anästhesie hervorzubringen; diese Erwartung wurde durch den Erfolg gekrönt. Spätere sehr zahlreiche Versuche, welche er an sich selbst oder an Thieren, oder an Kranken angestellt, liessen ihn folgendes beobachten.

Wenn man in einem Raume, dessen Temperatur höher als 17° C. ist, auf eine geeignete gesunde und der Epidermis unberaubte Hautstelle die Oeffnung einer dünnen Flasche aufsetzt, welche bis zu 1/4 des Raumes reinen Eisessig und ebensoviel Chloroform enthält, und dafür sorgt, dass diese Flasche die Temperatur der Hand behalte, so wird binnen 5 Minuten nach einem sehr geringen Schmerz eine vollkommene Unempfindlichkeit dieser Stelle und auch einiger der tiefer liegenden Theile eintreten.

Die gemischten Dämpfe von Essigsäure und Chloroform können nach Fournié, wenn man sie in einer mehr oder minder grossen gläsernen Retorte ohne Hals entwickelt und die Theile, welche unempfindlich gemacht werden sollen, durch mit Diachylonpflaster überzogene Leinwand abgrenzt, als Anästheticum bei allen Operationen der kleinen Chirurgie, welche besonders die Haut betreffen, auch bei vielen grössern Operationen und im Allgemeinen bei allen denjenigen angewendet werden, bei welchen die Anwendung allgemeiner Anästhesie nicht angezeigt ist, oder wenn der Kranke aus Furcht vor Gefahr der Einathmung die Wohlthaten der allgemeinen anästhetischen Methode nicht geniessen will. Die Chloracetisation scheint ihm die sicherste, leichteste, wohlfeilste, einfachste und allgemeinste Methode örtlicher Anästhetisirung zu sein. (Gaz. méd. de Paris 1861. Nr. 51.)

Kerosolèn ist ein Product der trockenen Destillation der Steinkohle, welches in Amerika als *Anaestheticum* statt des Chloroforms in Anwendung gekommen ist. Soweit die Nachrichten richtig sind, erhält man dasselbe durch Rectification der mit Schwefelsäure behandelten Destillationsproducte, welche bei ungefähr 66° übergehen. Die chemischen Eigenschaften dieser Flüssigkeit sind noch nicht beschrieben, ihr spec. Gewicht ist nach einer annähernden Bestimmung = 0,634, ihr Geruch ist angenehm und erinnert an den des Chloroforms. Es hat keinen Geschmack (?) und scheint weniger löslich zu sein wie der Aether, mit welchem es die Entzündlichkeit gemein hat. Es sollen schon sehr viele Versuche über die anästhetischen Wirkungen des Kerosolens angestellt worden sein, wonach es ebenso rasch zu anästhetisiren scheint wie Chloroform, ohne mit gleicher Leichtigkeit wie dieses tödtend zu wirken. Es könne in grosser Menge gewonnen werden, und sein Preis sei ein sehr mässiger. (Rep. chim. appl. IV. 6.)

Ueber die desinficirenden und therapeutischen Eigenschaften der übermangansauren Alkalien. Die oxydirende Wirkung dieser Verbindungen ist nach Condy so gross, dass sie die meisten organischen Stoffe zerstört, wesshalb sie zur Reinigung der Luft und des Wassers, und, wie bekannt, zum Nachweis der Gegenwart und sogar der Menge der darin befindlichen organischen

Stoffe dienen könne. Gerunhlos ohne schädliche Wirkung, wenn ihre Auflösung verdünnt ist, und bei ihrer Wirkung auch nur unschädliche Producte gebend, könne diese ohne Nachtheil ebenso gut innerlich wie äusserlich auf den Organismus angewendet werden.

Condy macht eine Menge von Fällen namhaft, bei welchen die Anwendung dieser Salze sowohl zur Desinfection und Verbesserung, als auch besonders als therapeutisches Mittel in den Händen der Aerzte, Chirurgen und Veterinärärzte die wichtigsten Dienste zu leisten verspricht. Da sie in einem sehr hohen Grade die Eigenschaft besitzen, die organischen Stoffe, und besonders die in Zersetzung oder Gährung begriffenen, zu verändern und sogar zu zerstören, so muss es bei der Behandlung von Wunden und Geschwüren, um sie zu verbessern oder zu modificiren, um die Wirkungen des Contagiums zu verhindern oder zu hemmen, zur Bekämpfung diphtheritischer Affectionen, zur Zerstörung abnormer Gebilde, schädlicher Secretionen und sogar der giftigen Stoffe in den Verdauungsorganen von grossem Nutzen sein, wesshalb dieses Mittel die Aufmerksamkeit des ärztlichen Publicums im höchsten Grade verdiene. (Soviel mir bekannt, benutzt man das übermangansaure Kali schon seit mehreren Jahren in den Hospitälern Englands für die genannten Zwecke.) (J. de Pharm. et de Chim. Nov. 1861.)

Glénard und Guillermond, Einige Modificationen zur Titration von Chinin.[1])

Die Titration von Chinin nach der von dem Verf. angegebenen Methode zeigt einige Schwierigkeiten, welche leicht ihre allgemeinere Verbreitung beeinträchtigen könnten. Es beruhen diese Schwierigkeiten wesentlich auf der Anwendung von Schwefelsäure und Ammoniak.

1. Verf. ersetzen die Schwefelsäure durch Oxalsäure, welche vermöge ihrer festen Form und ihrer Beständigkeit sicherer und bequemer zu wägen ist.

Es entsprechen 3,02 Gramme Schwefelsäure 4,086 Gramme Oxalsäure; um daher die zur Titration nöthige Säureberechnung zu bekommen, lösen Verf. 4,086 Gramm Oxalsäure in einem Liter destillirten Wassers auf. Die angewendete Säure ist krystallisirt und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet; Verf. pulverisiren die Säure und pressen sie zwischen Filtrirpapier, um ihr etwa anhängende Feuchtigkeit zu entziehen.

2. Verf. ersetzen die Ammoniakflüssigkeit durch eine alkoholische Kali- oder Natronlösung.

---

1) Vergl. auch diese Zeitschr. III. 193.

Um den Neutralisationspunkt genau zu treffen, ersetzen die Verf. noch die Fernambuctinctur durch eine Tinctur von St. Marthaholz. Der Farbstoff dieses Holzes wird durch die geringste Spur eines Alkali's sofort roth, ohne erst eine andere Nuance zu durchschreiten. (Rep. chim. appl. IV. 56.)

Ueber die Einwirkung von Wasser auf Blei theilt C. Calvert folgendes mit: Das zur Versorgung der Stadt Manchester bestimmte Wasser geht durch eine Bleiröhre und enthielt vier Tage lang eine ziemlich erhebliche Menge von Bleiverbindungen; während sechs Wochen verringerte sich die Menge ganz unbedeutend, aber plötzlich enthielt das Wasser Blei in kaum mehr merklicher Menge. Liess man dann aber Wasser zwölf Stunden lang in der Röhre, so löste es eine sehr erhebliche Menge Blei auf. Nach sechs Wochen enthielt das Wasser noch $^2/_{10}$ Gran Blei in $4^1/_2$ Liter, und nach drei Monaten $^1/_{30}$ Gran in $4^1/_2$ Liter.

Lässt man Wasser zwölf Stunden in Bleiröhren, so nimmt es, selbst wenn die Röhren Oeffnungen haben, genug Metall auf, um als Trinkwasser gefährlich zu sein. (Rep. chim. appl. III. 472.)

H. Kalisch, Einrichtung von Behältern, welche durch die meisten sauren und alkalischen Flüssigkeiten nicht angegriffen werden.

Wendet man nicht gerade Guss- oder Schmiedeisen an (welche übrigens die unangenehme Eigenschaft haben, leicht von sauren Flüssigkeiten angegriffen zu werden), so war es bisher sehr schwierig, Bassins construiren zu können, welche der Einwirkung ätzender Alkalien hätten widerstehen können. Die meisten Materialien oder Kitte, welche man vorgeschlagen hat, werden entweder zu leicht angegriffen, oder sind zu theuer, um in allen Fällen angewendet werden zu können.

Verf. schlägt vor, steinerne Wände mit Schwerspathplatten zu bedecken und die Fugen mit einem auf folgende Art bereiteten Kitt auszudichten.

Man digerirt 1 Theil Cautschuk, fein zerschnitten, mit 2 Theilen frisch rectificirtem Terpentinöl, so lange bis die Mischung gleichförmig ist, worauf man 4 Theile pulverisirten Schwerspath zusetzt.

Behälter, welche auf diese Art construirt sind, widerstehen nach dem Verf. nicht allein der ätzenden Eigenschaft kochender Alkalien (?), sondern auch den meisten organischen und unorganischen Salzen, z. B. dem schwefel-, salz- und salpetersauren Zink, Eisen und Kupfer, dem Weinstein etc.,

ferner der kochenden Salz-, Phosphor-, Bor-, Oxal- und Weinsäure, sowie der etwas verdünnten kalten Schwefelsäure. (Rep. chim. appl. III. 474.)

Ein neues Antidot

von *Polli*.

Polli in Mailand hat uns sehr bemerkenswerthe Mittheilungen gemacht, welche, wenn sie sich bestätigen, für die Therapie von grosser Bedeutung sein können.

Spritzt man einem Hunde in die Schenkelbeinader Eiter, vereitertes Blut oder Pferderotz ein, so bleibt ganz sicher die allgemeine Ansteckung nicht lange aus.

Hat man aber einige Tage vor der Operation dem Hund schwefligsaures Natron eingegeben (10 Gramme in fünf Tagen), so zeigt das Thier nur in den ersten Tagen einige Erscheinungen von Vergiftung; der Hund wird traurig und frisst nicht, erlangt aber bald wieder seine Munterkeit und seinen Appetit.

In welcher Art nun die theoretische Betrachtung auch aufzufassen sein mag, das Resultat ist so wichtig, dass es die Aufmerksamkeit aller Aerzte verdient und überhaupt allgemein bekannt gemacht werden sollte.

Es kommen häufig Fälle vor, in welchen man den Versuch anstellen kann. (Rep. chim. appl. IV. 41.)

Freier (?) Phosphor in Austern. J. Bruce sah beim Oeffnen einer ganz frischen, noch lebenden Auster eine Flamme, die er auf einen Gehalt von einem halben Gran reinen, unverbundenen Phosphor in der Auster zurückführte. Dieses Irrlicht verleitet ihn zu der Frage, ob nicht die Gegenwart solchen freien Phosphors unter gewissen Umständen im menschlichen Körper die Ursache der Selbstverbrennungen sei? (Diese müssten dann bei jeder Vergiftung mit Phosphor vorgekommen sein; sie sind aber bis jetzt überhaupt nur Mährchen.) (Chem. News.)

Verfahren zur Erkennung der Reinheit von Bienenwachs von Robinaud. Das Verfahren beruht auf der Eigenschaft des Bienenwachses, sich bei Behandlung mit dem Fünfzigfachen seines Gewichtes Aether zur Hälfte aufzulösen, also 50 Proc. Rückstand zu hinterlassen.

Diejenigen Substanzen, mit welchen Bienenwachs gewöhnlich verfälscht wird, wie z. B. Talg, Stearin, japanisches Wachs u. s. w., lösen sich

fast vollständig in obiger Menge Aether. (Reines japanisches Wachs lässt nur 5 Proc. Rückstand, der in Aether unlöslich ist.)

Bei der Untersuchung verfährt man auf folgende Weise. Um gepulverte organische oder unorganische Verunreinigungen zu entdecken, welche man bisweilen dem Bienenwachs beimengt, wie z. B. Stärkemehl, Talk etc., behandelt man einige Gramme Wachs mit heissem, rectificirtem Terpentinöl; es muss sich eigentlich vollständig auflösen. Bleibt ein Rückstand, so sammelt man ihn auf einem Filter, wäscht ihn mit Terpentinöl aus und bestimmt nachher sowohl sein Gewicht als seine chemische Natur.

Hierauf behandelt man 1 Gramm Wachs mit 50 Grammen Aether, filtrirt, wäscht den Rückstand mit kaltem Aether aus, trocknet an der Luft und wägt. Nun zieht man vom Gewichte des erhaltenen Rückstandes das Gewicht des bei der Behandlung mit Terpentinöl erhaltenen Rückstandes ab und multiplicirt das Product mit 2, so erhält man den Procentgehalt an Bienenwachs. Es habe z. B. das Wachs bei der Behandlung mit Terpentinöl 5 Proc. Rückstand hinterlassen, und 1 Gramm desselben habe bei der Behandlung mit Aether 0,45 Grammen Rückstand gegeben. Zieht man fünf Unreinlichkeiten von 45 ab, so erhält man 40 in diesem Wachs enthaltenen Rückstand, d. h. das untersuchte Wachs enthält nur 80 Proc. reines Wachs, folglich 15 Proc. japanisches Wachs, Talg oder Stearin und 5 Proc. organische oder unorganische Materie.

Ist Wachs mit Paraffin vermischt, so kann man nach Landolt[1]) dieses letztere entdecken, wenn man das Wachs mit heisser, rauchender Schwefelsäure behandelt; Wachs wird dadurch verkohlt, während Paraffin kaum angegriffen wird, und sich beim Erkalten als weisse, durchscheinende Schicht oben absetzt. (Rep. chim. appl. IV. 62.)

Ueber Schmelztiegel aus Speckstein. Da die gewöhnlichen Thonschmelztiegel von Alkalien angreifbar und porös sind, und daher manche darin geschmolzene Substanzen durchdringen lassen, und da die hessischen Kieselthontiegel im Porzellanofenfeuer, also bei hoher Hitze, dem Schmelzen unterliegen, indem auch die Silber-, Gold- und Platintiegel zur Behandlung metallischer Substanzen nicht anwendbar sind, so eignen sich dagegen die aus Speckstein geschnittenen Schmelztiegel, sofern man sie ganz allmälig erhitzt, zu allen Schmelzarbriten in gleichem Grade, während ausserdem die Wohlfeilheit dieses im Mineralreiche (namentlich bei Göpfersgrün) vielverbreiteten Materials diese Tiegel sehr empfehlenswerth macht.

(Pol. Notizbl. XVII. 15.)

---

1) Dingl. pol. J. LX. 224.

Ueber die chemische Constitution und künstliche Bildung des Taurins.

Von *Hermann Kolbe.* [1])

Vor mehreren Jahren hat Strecker[2]) die interessante Beobachtung gemacht, dass isäthionsaures Ammoniak beim Erhitzen auf 210° C. unter Verlust von Wasser Taurin erzeugt. Durch diese Entdeckung, wie auch durch die unlängst von Gibbs[3]) gemachte Erfahrung, dass Taurin durch Behandlung mit salpetriger Säure wieder in Isäthionsäure übergeht, ist das Vorhandensein naher Beziehungen zwischen dem Taurin und der Isäthionsäure ausser Zweifel gestellt, aber es ist damit die Frage nach der chemischen Constitution des Taurins, womit die andere nach der Constitution der Isäthionsäure genau zusammenhängt, noch nicht beantwortet. Dass das Taurin nicht das Amid der Isäthionsäure ist, darüber beseitigt allein schon sein Verhalten gegen Kalihydrat, welches daraus erst beim Schmelzen unter totaler Zerstörung Ammoniak entbindet, jeden Zweifel.

Ich glaube zu jener Frage den Schlüssel gefunden zu haben durch die experimentelle Bestätigung der in einer vorläufigen Notiz[4]) über diesen Gegenstand bereits ausgesprochenen Vermuthung, dass das Taurin zu der Isäthionsäure in derselben Beziehung stehe, wie das Alanin zur Milchsäure. In dem nämlichen Sinne, wie ich die beiden letzten Körper als Derivate der Aethylkohlensäure (Propionsäure), nämlich das Alanin als Amidoäthylkohlensäure, und die Milchsäure als Oxyäthylkohlensäure betrachte, halte ich das

1) Als Separatabdruck vom Verfasser mitgetheilt.

2) Ann. Chem. Pharm. XCI. 101.

3) Jahresbericht für Chemie etc. für 1858, 550.

4) Ann. Chem. Pharm. CXII. 241.

Taurin und die Isäthionsäure für Abkömmlinge der Aethylschwefelsäure. Das Taurin ist Amidoäthylschwefelsäure, die Isäthionsäure Oxyäthylschwefelsäure, wie folgende Formeln symbolisch ausdrücken:

$HO . C_4H_5[C_2O_2]O$	$HO . C_4H_5[S_2O_4]O$
Propionsäure.	Aethylschwefelsäure.
$HO . C_4 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ H_2N \end{matrix} \right\} [C_2O_2]O$	$HO . C_4 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ H_2N \end{matrix} \right\} [S_2O_4]O$
Alanin.	Taurin.
$HO . C_4 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ HO_2 \end{matrix} \right\} [C_2O_2]O$	$HO . C_4 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ HO_2 \end{matrix} \right\} [S_2O_4]O$
Milchsäure.	Isäthionsäure.

Man wird gegen die Annahme, dass das Taurin und Alanin mit einander so nahe verwandt seien, einwenden, dass jenem die dem Glycocoll, Alanin, Leucin, der Asparaginsäure, Amidobenzoësäure und überhaupt den bekannten Amidosäuren charakteristische Eigenschaft fehle, sich sowohl mit Basen wie mit Säuren zu salzartigen Verbindungen zu vereinigen. Indess abgesehen davon, dass die organischen Derivate der Schwefelsäure in manchen Punkten nicht unerheblich von den entsprechenden Abkömmlingen der Kohlensäure abweichen,[1]) verdient, wie mir scheint, bei der vorliegenden Frage noch folgende Erwägung besondere Berücksichtigung.

Es ist a priori anzunehmen, dass die sauren Eigenschaften der Aethylschwefelsäure mit dem Eintritt von Amid in das Aethyl in gleichem Maasse abgeschwächt werden, wie bei dem in derselben Weise von der Aethylkohlensäure (Propionsäure) abstammenden Alanin. Da jedoch die Aethylschwefelsäure eine stärkere Säure ist als die Propionsäure, so kann es nicht auffallen, dass die schwach basischen Eigenschaften der amidirten Propionsäure der amidirten

1) Die der Essigsäure entsprechende Methylschwefelsäure giebt u. A beim Erhitzen mit Natronkalk kein Grubengas, die der Benzoësäure correspondirende Benzylschwefelsäure kein Benzol. Weitere Belege liefern die unlängst von Dr. Vogt (Ann. Chem. Pharm. CXIX, 143ff.) und von Dr. Kalle (daselbst S 153) mitgetheilten Beobachtungen. Dahin gehört auch die Erfahrung, dass die Chloride der organischen Schwefelsäuren durch Wasser viel weniger leicht zersetzt werden, als die Chloride der organischen Derivate der Kohlensäure.

Aethylschwefelsäure fehlen; dagegen würde man bei letzterer saure Eigenschaften zu erwarten haben, die freilich bislang am Taurin ebenfalls nicht wahrgenommen sind. Ich habe, von diesen Erwägungen geleitet, mit reinem, aus Ochsengalle gewonnenem Taurin mehrere Versuche angestellt, deren Ergebnisse ich hier kurz mittheile.

Taurin, in rauchender Salzsäure oder in starker Salpetersäure gelöst, krystallisirt beim Verdunsten der Lösungen unverändert aus. Auch nimmt es in einer Atmosphäre von trockenem Salzsäuregas weder beim Erwärmen, noch bei gewöhnlicher Temperatur an Gewicht zu. — Um zu erfahren, ob das Taurin gleich dem Alanin fähig sei, mit Salzen krystallinische Verbindungen einzugehen, habe ich concentrirte wässrige Lösungen äquivalenter Mengen Taurin und Chlorkalium gemischt und zur freiwilligen Krystallisation hingestellt. Zuerst krystallisirt reines Taurin und später Chlorkalium aus. Auch mit Platinchlorid geht die salzsaure Lösung des Taurins keine Verbindung ein. Auf Zusatz von Alkohol fällt reines Taurin nieder.

Fehlen demnach dem Taurin die basischen Eigenschaften anderer Amidosäuren ganz, so geht ihm doch keineswegs die Fähigkeit ab, sich mit Basen zu verbinden. Ist es mir auch nicht gelungen, Taurinsalze in fester Form darzustellen, so beweisen doch nachstehende Versuche, dass es solche bildet.

Eine gesättigte wässerige Taurinlösung, in welcher absoluter Alkohol sofort einen copiösen Niederschlag hervorbringt, wird durch eine absolut-alkoholische Ammoniakflüssigkeit nicht gefällt, selbst nicht getrübt. Erst nachdem beim Stehen an der Luft das Ammoniak verdunstet ist, scheidet sich Taurin in schönen Krystallen ab. Auch ein freies Kali enthaltende concentrirte wässerige Taurinlösung wird durch absoluten Alkohol nicht gefällt, welches Verhalten sich mit Erfolg benutzen lässt, um Taurin von anderen in Alkohol unlöslichen Verbindungen zu trennen. Kohlensäuregas fällt daraus das Taurin unverändert wieder aus.

Bleioxydhydrat wird von heisser wässeriger Taurinlösung in sehr beträchtlicher Menge aufgenommen. Die klar filtrirte Flüssigkeit trübt sich beim Erkalten nur wenig. Beim Stehen an der

Luft scheidet sich daraus eine reichliche Menge kohlensaures Bleioxyd aus. Kohlensaures Bleioxyd wird vom Taurin auch beim Sieden der wässerigen Lösung nicht zersetzt.

Wie man sieht, ist das Taurin keineswegs ein vollkommen indifferenter Körper, wofür es bislang galt; es ist vielmehr eine schwache Säure, und sind in ihm die sauren Eigenschaften der primären Aethylschwefelsäure durch den Eintritt von Amid für Wasserstoff fast ebenso zurückgedrängt, wie umgekehrt beim Trichloranilin die basischen Eigenschaften des Anilins sich ganz verloren haben.

Für die Auffassung des Taurins als Amidoäthylschwefelsäure spricht dann ausserdem noch seine der Entstehung des Alanins aus Milchsäure analoge Bildung aus Isäthionsäure.

Chloräthylschwefelsäurechlorid und Chloräthylschwefelsäure. — Wenn obiger Voraussetzung gemäss die Isäthionsäure der Milchsäure analog constituirt ist, so darf man erwarten, dass sie durch Fünffach-Chlorphosphor die gleiche Verwandlung erfährt wie diese, und dass das Chlorid der Chloräthylschwefelsäure resultirt:

$$KO.C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O + 2PCl_5 = C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}[C_2O_2]Cl + KCl + HCl + 2PO_2Cl_3$$

milchsaures Kali — Chlorpropionsäurechlorid.

$$KO.C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right\}[S_2O_4]O + 2PCl_5 = C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}[S_2O_4]Cl + KCl + HCl + 2PO_2Cl_3$$

isäthionsaures Kali — Chloräthylschwefelsäurechlorid.

Weiter steht zu vermuthen, dass die Chloräthylschwefelsäure, welche sich voraussichtlich aus jenem Chlorid durch Zersetzung mit Wasser erzeugt, bei geeigneter Behandlung mit Ammoniak Taurin liefert, gleich wie die analog constituirte Chlorpropionsäure damit in Alanin übergeht.

$$HO.C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O + 2H_3N = HO.C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O + H_4NCl$$

Chlorpropionsäure — Alanin

$$HO.C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}[S_2O_4]O + 2H_3O' = HO.C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right\}[S_2O_4]O + H_4NCl$$

Chloräthylschwefelsäure. — Taurin.

Diese Voraussetzungen haben durch nachstehend beschriebene Versuche vollste Bestätigung gefunden

Zur Darstellung des Chloräthylschwefelsäurechlorids habe ich 60 Gramme (1 Atom) bei 100° C. getrocknetes, fein gepulvertes isäthionsaures Kali mit 150 Grammen (2 Atomen) pulverigem Fünffach-Chlorphosphor in einer geräumigen tubulirten Retorte überschüttet, und darin mit einem knieförmig gebogenen Glasstab möglichst gut gemengt. Die Mischung beginnt nach einiger Zeit sich zu erwärmen, sie wird dabei flüssig und geräth zuletzt unter reichlicher Ausgabe von Salzsäuredämpfen ins Kochen, wobei zugleich eine grosse Menge Phosphoroxychlorid in die Vorlage übergeht. Wenn diese heftige Reaction vorüber ist, wird der Retorteninhalt gelinde erhitzt. Zuerst destillirt man fast reines Phosphoroxychlorid ab; später bei verstärktem Feuer geht ein viel schwerer flüchtiges ölartiges Liquidum von stark reizendem Geruch in ziemlich beträchtlicher Menge über, welches grösstentheils aus Chloräthylschwefelsäurechlorid besteht. In der Retorte bleibt schliesslich eine schwärzliche trockene Salzmasse zurück.

Das bei etwa 200° C. siedende Chloräthylschwefelsäurechlorid lässt sich durch fractionirte Destillation leicht und vollständig von noch beigemischtem Phosphoroxychlorid trennen; doch ist es mir nicht gelungen, die Verbindung chemisch rein darzustellen, weil sich mit ihr zugleich, wie es scheint, noch Isäthionsäurechlorid: $C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right\}[S_2O_4]Cl$ erzeugt von nicht sehr abweichender Siedetemperatur. Eine ganz ähnliche Erfahrung habe ich schon früher in Gemeinschaft mit Lautemann [1]) bei der Destillation von Salicylsäure oder salicylsaurem Natron mit Fünffach-Chlorphosphor gemacht, wo sich neben Chlorsalylsäurechlorid stets mehr oder weniger Salicylsäurechlorid bildet.

Was bei jener Ratification bei 200° C., wo die Siedetemperatur einigermassen stationär bleibt, übergeht, ist ein fast farbloses, an der Luft nicht rauchendes, schweres, mit Wasser nicht mischbares Liquidum von intensivem, lange haftendem, an ätherisches

1) Ann. Chem. Pharm. CXV. 184.

Senfmehl stark erinnerndem Geruch. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Berechnet:		Gefunden:
C_4	24	14,7	15,0
H_4	4	2,5	2,6
S_2	32	19,6	20,5
O_4	32	19,6	—
Cl_2	71	43,6	38,8
	163	100,0.	

Der etwas zu hohe Kohlenstoff- und Schwefelgehalt, den die Analysen ergeben haben, und andererseits der viel zu geringe Chlorgehalt (ein bei einer anderen Darstellung gewonnenes Product enthielt 39,2 Proc. Chlor) unterstützen obige Vermuthung, dass die analysirte Verbindung eine kleine Menge Isäthionsäurechlorid beigemengt enthielt.

Das Chloräthylschwefelsäurechlorid wird bei gewöhnlicher Temperatur von Wasser äusserst langsam zersetzt. Ein Tropfen davon, mit viel Wasser übergossen, war nach acht Tagen noch nicht vollständig verschwunden. Beim Erhitzen mit Wasser in einer hermetisch verschlossenen Röhre auf 100° C. geht es ziemlich leicht in Lösung und zerlegt sich damit in Salzsäure und Chloräthylschwefelsäure, wobei sein Geruch verschwindet. Es löst sich leicht in Kalilauge, mit starker Erhitzung auch in wässerigem Ammoniak unter reichlicher Bildung von Salmiak. Taurin entsteht hierbei nicht, vielleicht das Amid der Amidoäthylschwefelsäure.

Die Lösung des Chloräthylschwefelsäurechlorids in absolutem Alkohol, auch wenn man sie in einer hermetisch verschlossenen Röhre auf 100° C. erhitzt hat, scheidet auf Zusatz von Wasser kein chloräthylschwefelsaures Aethyloxyd aus.

Wird die stark saure Lösung, welche man durch mehrtägiges Erhitzen jenes Chloräthylschwefelsäurechlorids mit Wasser in einer hermetisch verschlossenen Röhre erhält, durch Abdampfen erst über freiem Feuer, zuletzt auf dem Wasserbade von der beigemengten Salzsäure völlig befreit, so behält man eine dickliche saure Flüssigkeit, welche grösstentheils aus Chloräthylschwefelsäure besteht. Diese Säure bildet mit Bleioxyd, Silberoxyd und anderen Basen

krystallisirbare Salze. Ich habe das leicht und schön krystallisirende Silbersalz benutzt, um die reine Säure darzustellen.

Die mit nicht zu viel Wasser verdünnte Lösung der rohen Säure löst kohlensaures Silberoxyd unter Aufbrausen auf. Nachdem sie eine Zeit lang mit einem kleinen Ueberschuss davon ohne Erwärmen unter häufigem Umschütteln behandelt ist, wird die klar filtrirte, gegen Licht und besonders gegen Wärme sehr empfindliche Salzlösung im Vacuum über Schwefelsäure bei Abschluss des Lichtes bis nahe zur Trockne gebracht. Die von der Mutterlauge befreite und mit wenig kaltem Wasser gewaschene Krystallmasse wird gut zerkleinert und in der Kälte aufs neue in möglichst wenig Wasser gelöst. Aus dieser klar filtrirten Lösung krystallisirt bei abermaligem Verdunsten im Vacuum das chloräthylschwefelsaure Silberoxyd rein in grossen klaren rhombischen Prismen aus. Die Mutterlauge liefert bei weiterer Concentration noch mehr davon. Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Berechnet:		Gefunden:
C_4	24,0	9,5	9,5
H_4	4,0	1,6	1,6
Cl	35,5	14,1	—
S_2	32,0	12,7	13,3
O_6	48,0	19,1	—
Ag	108,0	43,0	43,1
	251,5	100,0.	

Die wässerige Lösung dieses Salzes erfährt in der Wärme, besonders beim Kochen, rasch eine Zerlegung unter Ausscheidung von Chlorsilber, wobei ohne Zweifel Isäthionsäure regenerirt wird; doch bleibt die Zersetzung selbst nach mehrtägigem Erhitzen im Wasserbade immer unvollständig.

Die durch Fällen des Silbers mit Schwefelwasserstoff erhaltene wässerige Chloräthylschwefelsäure reagirt stark sauer; sie verträgt Siedhitze, ohne sich zu verändern. Durch Eindampfen, zuletzt im Vacuum über Schwefelsäure concentrirt, krystallisirt sie. Die Krystalle sind ausserordentlich zerfliesslich und bei mässiger Wärme sehr leicht schmelzbar.

Die Salze der Chloräthylschwefelsäure werden durch Kochen

mit freiem Alkali leicht und wie es scheint vollständig zerlegt in Chlormetall und muthmasslich isäthionsaures Salz. Auch kohlensaures Kali bewirkt bei Siedhitze die gleiche Zersetzung.

Die Versuche, das Chlor der Chloräthylschwefelsäure gegen Wasserstoff zu vertauschen, haben zum Theil negative Resultate gegeben. Die freie wässerige Säure lässt sich mit Zink kochen, wobei reichliche Wasserstoffentwicklung statt hat, ohne dass eine Spur von Salzsäure entsteht. Zusatz von Schwefelsäure verstärkt die Gasentwickelung, doch vermag auch in diesem Falle der Wasserstoff der Säure kein Chlor zu entziehen. Auch der durch einen kräftigen galvanischen Strom electrolytisch entbundene Wasserstoff bei Anwendung zweier amalgamirter Zinkplatten als Electroden bewirkt in saurer Lösung keine Zersetzung. Sehr leicht dagegen erfolgt die Substituirung des Chlors durch Electrolyse einer schwach alkalischen Lösung von chloräthylschwefelsaurem Kali oder Natron, sowie auch bei Behandlung dieser Salze mit Natriumamalgam in der Kälte.

Die Chloräthylschwefelsäure zeigt in diesem Verhalten eine grosse Uebereinstimmung mit der homologen Chlormethylschwefelsäure, derjenigen Säure, welche ich im Jahre 1845 aus der Trichlormethylschwefelsäure gewann und damals Chlorelaylunterschwefelsäure [1]) nannte.

Taurin. — Wie schon S. 193 erwähnt ist, wird die Chloräthylschwefelsäure durch Behandlung mit Ammoniak in Taurin übergeführt. Diese Umwandlung geschieht leicht auf folgende Weise. Trockenes chloräthylschwefelsaures Silberoxyd wird in einer starken Glasröhre mit viel überschüssigem möglichst starkem wässerigem [2]) Ammoniak eingeschmolzen und die bei dem Umschütteln sofort entstehende klare Salzlösung mehrere Stunden lang auf 100° C. erhitzt. Dieselbe bleibt ungetrübt, setzt aber beim Verdunsten auf dem Wasserbade eine reichliche Menge von Chlorsilber ab. Der trockene Rückstand löst sich mit Hinterlassung des Chlorsil-

1) Ann. Chem. Pharm. LIV. 468 ff.

2) Alkoholische Ammoniaklösung erzeugt damit kein Taurin, sondern eine andere krystallinische Verbindung, welche ich bislang nicht näher untersucht habe.

bers in Wasser auf; diese Lösung enthält nur noch sehr wenig Silber, welches man am besten gleich beim Auflösen des Rückstandes durch Zusatz von ein paar Tropfen Salzsäure entfernt.

Diese klar filtrirte, schwach saure Flüssigkeit wird auf ein kleines Volumen eingedampft und mit starkem Alkohol gemischt, worauf eine reichliche Ausscheidung von Taurin erfolgt. Dieser krystallinische Niederschlag enthält ausser dem Taurin immer noch bald mehr, bald weniger von einer anderen Substanz beigemengt, welche beim Umkrystallisiren aus Wasser den schönen Taurinkrystallen sich in weissen undurchsichtigen Krystallwärzchen beimengt, und welche beim Kochen mit Kalilauge Ammoniak ausgiebt. Ich vermuthe, dass diese Substanz das Amid des Taurins: $C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right\}\left\{\begin{matrix}[S_2O_4]\\H_2\end{matrix}\right\}N$ ist, und etwas Isäthionsäureamid: $C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right\}\left\{\begin{matrix}[S_2O_4]\\H_2\end{matrix}\right\}N$ beigemischt enthält

Um diese Beimengung zu beseitigen, habe ich das durch Alkohol gefällte unreine Taurin (bei einer anderen Darstellung gleich die rohe, vom Chlorsilber nach Zusatz von etwas Salzsäure abfiltrirte Taurinlösung) mit Kalilauge so lange gekocht, bis kein Ammoniakgeruch mehr zu bemerken war, und darauf die stark eingeengte alkalische Flüssigkeit mit etwa dem zwanzigfachen Volumen absoluten Alkohols vermischt, welcher, wie oben bemerkt, Taurin in alkalischer Lösung nicht fällt. Die klar abfiltrirte, nach Verdünnung mit Wasser eingedampfte, darauf mit etwas Salzsäure schwach angesäuerte und durch weiteres Abdampfen auf ein kleines Volumen gebrachte Flüssigkeit setzt auf Zusatz von viel starkem Alkohol fast reines, nur noch mit etwas Chlorkalium untermischtes Taurin als copiösen krystallinischen Niederschlag ab. Noch zweckmässiger vielleicht fällt man das Taurin aus jener alkalischen Alkohollösung durch Einleiten von Kohlensäure. Durch Umkrystallisiren aus Wasser erhält man es schliesslich in harten grossen Krystallen vollkommen rein.

Ich habe später gefunden, dass man zur Darstellung des Taurins statt des chloräthylschwefelsauren Silberoxyds gleich die durch Zersetzung des Chloräthylschwefelsäurechlorids mit Wasser erhal-

tene rohe Chloräthylschwefelsäure benutzen kann, indem man sie nach dem Verdampfen der beigemischten Salzsäure genau mit Ammoniak neutralisirt, und das im Wasserbade zur Trockene gebrachte Ammoniaksalz mit überschüssiger gesättigter wässeriger Ammoniakflüssigkeit in einem hermetisch verschlossenen Gefässe anhaltend auf 100° C. erhitzt. Um den die spätere Krystallisation des gebildeten Taurins störenden Salmiak, welcher sich in reichlicher Menge gebildet hat, zu entfernen, kocht man die Salzlösung, nachdem das freie Ammoniak verjagt ist, mit Bleioxydhydrat, bis auf neuen Zusatz davon kein Ammoniakgeruch mehr bemerkbar ist. Die vom basischen Chlorblei abfiltrirte und durch Schwefelwasserstoff vom aufgelösten Blei befreite Lösung setzt nach dem Eindampfen eine reichliche Menge Taurinkrystalle ab, aber auch noch, und sogar in höherem Grade wie bei obiger Darstellung aus dem Silbersalz, mit andern Substanzen verunreinigt, wovon man es, wie vorhin angegeben, durch Kochen mit Kalilauge u. s. w. befreit.

Das auf die eine oder andere Weise dargestellte Taurin stimmt in allen Punkten mit dem aus Ochsengalle gewonnenen Taurin überein, wovon ich mich durch sorgfältige vergleichende Versuche überzeugt habe.

Die Analyse jenes künstlich dargestellten Taurins gab folgende Zahlen:

	Berechnet:		Gefunden:
C_4	24	19,2	19,3
H_7	7	5,6	5,7
N	14	11,2	—
S_2	32	25,6	25,8
O_6	48	38,4	—
	125	100,0.	

Das Glycocoll: $C_4H_5NO_4$ und Taurin: $C_4H_7NS_2O_6$, welche in der Galle mit der Cholalsäure ohne Zweifel in gleicher Verbindungsweise vorkommen, wie in der Hippursäure des Harns das Glycocoll mit Benzoesäure vereinigt ist, erscheinen bei Vergleichung jener empirischen Formeln als sehr heterogene Körper; und

doch sind beide, wie schon die obige einfache Bedingungsweise des Taurins beweist, mit einander ganz nahe verwandt.

Fasst man das Glycocoll als Amidoessigsäure, d. h. als Kohlensäure auf, deren eines extraradicale Sauerstoffatom durch Amidomethyl vertreten ist, so muss das Taurin als gleiches Derivat der Schwefelsäure betrachtet werden, bloss mit dem Unterschiede, dass statt des Amidomethyls das Amidoäthyl eines der beiden extraradicalen Sauerstoffatome ergänzt, wie folgende rationelle Formeln aussprechen:

$HO \cdot C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2N\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O$	$HO \cdot C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right\}[S_2O_4]O$
Glycocoll	Taurin.

Da bekanntlich ausser dem Glycocoll noch andere gleich constituirte homologe Derivate der fetten Säuren, besonders das Leucin (die Amidocapronsäure) im Thierkörper vielfach verbreitet vorkommen, so gewinnt, zumal bei Berücksichtigung der Erfahrung, dass das Taurin in den Verbindungen der Galle ganz ähnlich functionirt wie das Glycocoll, die Vermuthung einige Wahrscheinlichkeit, dass im Thierkörper ausser dem Taurin auch andere, demselben homologe und gleich constituirte Derivate der Schwefelsäure vorhanden sind, namentlich die dem Glycocoll direct correspondirende Amidomethylschwefelsäure, und die dem Leucin parallel laufende Amidoamylschwefelsäure, welche letztere vielleicht einen Bestandtheil der schwefelreichen Hornsubstanz, der Haare u. s. w. ausmacht.

$HO \cdot C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2N\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O$	$HO \cdot C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2N\end{matrix}\right\}[S_2O_4]O$
Amidomethylkohlensäure (Glycocoll)	Amidomethylschwefelsäure.
$HO \cdot C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O$	$HO \cdot C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right\}[S_2O_4]O$
Amidoäthylkohlensäure (Alanin)	Amidoäthylschwefelsäure (Taurin).
$HO \cdot C_{10}\left\{\begin{matrix}H_{10}\\H_2N\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O$	$HO \cdot C_{10}\left\{\begin{matrix}H_{10}\\H_2N\end{matrix}\right\}[S_2O_4]O$
Amidoamylkohlensäure (Leucin)	Amidoamylschwefelsäure.

Ich halte es für keine undankbare Aufgabe, nach jenen beiden und anderen dem Taurin homologen und analogen Verbindungen in dem Thierkörper zu suchen, namentlich die schwefelreicheren Secrete desselben darauf zu prüfen. Auch dürfte es nach dem Vorgange der vorstehend beschriebenen Bildungsweise des Taurins nicht schwer sein, dieselben künstlich darzustellen.

Ich bin eben mit Versuchen beschäftigt, die der Chloräthylschwefelsäure so sehr ähnliche Chlormethylschwefelsäure durch Behandlung von Ammoniak in Amidomethylschwefelsäure zu verwandeln, von welcher sich erwarten lässt, dass sie dem Taurin sehr gleicht.

Ueber das Amylen und einige damit isomere Körper.[1]

Von *A. Bauer.*[2]

(Fortsetzung.)

Ueber das Diamylenoxyd.

Ich habe im ersten Theil dieses Aufsatzes mitgetheilt, dass durch Einwirkung von Brom auf Diamylen (Paramylen) Diamylenbromür $C_5H_{10}Br_2$ gebildet werde, wenn man die Reaction bei niederer Temperatur vor sich gehen lässt, und auch dort schon angegeben, dass dieses Bromür sehr heftig auf trockenes essigsaures Silber einwirke. Die Einwirkung ist meist so heftig, dass sogleich Bräunung der Masse und Bromwasserstoffentwicklung eintritt.

Um das Diamylenbromür darzustellen, verfährt man folgendermassen

Reines Diamylen wird mit seinem gleichen Volum Aether verdünnt in einen langhalsigen Kolben gebracht, der so hoch als möglich mit einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz umgeben, und nun tropfenweise vermittelst eines Scheidetrichters die vorher berechnete nöthige Menge von Brom zugegeben, mit der Vorsicht, dass gegen Ende der Operation das Zufliessenlassen von Brom

---

1) Siehe diese Zeitschr. IV. 145.

2) Aus dem Sitzungsber. der Wiener Akad. vom Verf. mitgetheilt.

einigemal unterbrochen und der Kolben in der Kältemischung einigemal geschüttelt wird. Nach Beendigung dieser Operation überlässt man den Ballon einige Zeit in der Kältemischung sich selbst. Das erhaltene Bromür wird hierauf mit eiskalter Kalilösung, dann mit Wasser geschüttelt und endlich mit Chlorcalcium stehen gelassen, wobei man nur nöthig hat, die Flasche, in der sich das Bromür mit Chlorcalcium befindet, an einen kalten Ort zu stellen

Um die so erhaltene ätherische Lösung des Bromürs mit dem bei 130—150° im Oelbad getrockneten Silbersalz zusammenzubringen, ist es vortheilhaft, letzteres in fein gepulvertem Zustande in einen langhalsigen Kolben zu bringen und in diesem von aussen mit Eiswasser zu umgeben. Die früher gut abgekühlte Bromürlösung wird dann partieweise zum Silbersalz zugegossen und nach jedesmaligem Zugiessen der Ballon aus dem Wasser herausgenommen und tüchtig geschüttelt, um eine recht innige Mischung von Bromür mit Silbersalz zu erzielen.

Man lässt, wenn alles Bromür zugegeben ist, einige Stunden im Eiswasser, dann an der Luft an einem warmen Orte stehen und schreitet nun zum Erwärmen, welches im Wasserbad vorgenommen wird. — Der Aether verdunstet sehr rasch und es bleibt nur noch das reine Bromür mit dem Silbersalz in Berührung; es erscheint demnach zweckmässig, schon vor Beginn der Erhitzung der ätherischen Flüssigkeit Essigsäure zuzusetzen, der ich auch noch Alkohol zugefügt habe Das Erhitzen wird so lange fortgesetzt, bis eine herausgenommene Probe des Silbersalzes auf Blech erhitzt vollständig und gleichmässig schmilzt, also ganz in Bromsilber verwandelt ist. Ist diess geschehen, wird die Masse nach dem Abkühlen mit Aether ausgezogen, filtrirt, einigemal mit Aether ausgewaschen und zuletzt, um Verluste zu vermeiden, in einen Leinwandlappen geschlagen und ausgepresst. Der Aether wird im Wasserbade abdestillirt und hierauf die Destillation im Oelbade fortgesetzt, wobei man das über 140° destillirende als Acetat des Diamylenoxydes besonders auffängt. Aus der von 100 bis 140° C. destillirenden Flüssigkeit, die der Hauptsache nach aus

Alkohol und Essigsäure besteht, kann man durch Fällen mit Wasser immer noch etwas Acetat gewinnen.

Die über 140° C. destillirende Flüssigkeit wurde nach mehrmaliger Rectification analysirt, und zwar, da sie keinen konstanten Siedepunkt zeigt, so wurde der zuerst und der zuletzt überdestillirende Theil der Analyse unterzogen.

Die erhaltenen Resultate zeigten, dass bei Einwirkung des essigsauren Silbers auf das Diamylenbromür ein Gemenge von Diacetat und Monoacetat des Diamylenoxydes erhalten werde.

Die Bildung des Diacetates erfolgt nach folgender Gleichung:

$$C_{10}H_{20}{}''Br_2 + 2\left[\begin{matrix}Ag\\ C_2H_3\Theta\end{matrix}\Big\}\Theta_2\right] = \begin{matrix}C_{10}{}''H_{20}\\ 2(C_2H_3\Theta)\end{matrix}\Big\}\Theta_2 + 2AgBr.$$

Die Bildung des Monoacetats hingegen dürfte durch theilweise Verseifung des Diacetates durch das Wasser des bei der Bereitung zugesetzten Alkohols nach folgendem Schema:

$$\begin{matrix}C_{10}{}''H_{20}\\ 2(C_2H_3\Theta)\end{matrix}\Big\}\Theta_2 + \begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\Big\}\Theta = \begin{matrix}H\\ C_2H_3\Theta\end{matrix}\Big\}\Theta + \begin{matrix}C_{10}{}''H_{20}\\ H\\ C_2H_3\Theta\end{matrix}\Bigg\}\Theta_2$$

zu erklären sein, welcher Vorgang nach Lourenço[1]) bei der Bildung des Glycolmonacetats bei der Bereitung des Glycols stattfindet.

Das so erhaltene Acetat habe ich mit geschmolzenem und gepulvertem Kali verseift, wobei die Vorsicht beobachtet wurde, die Verseifung partienweise vorzunehmen, also nicht die ganze Menge des Kalis auf einmal auf das Acetat einwirken zu lassen. Die Verseifung geht unter heftiger Temperaturerhöhung vor sich, und man erhält bei der Destillation im Oelbade zwei Schichten; die untere ist Wasser, die obere, eine angenehm riechende, leicht bewegliche Flüssigkeit, wurde der fractionirten Destillation unterworfen. Sie begann bei 165° C. zu Sieden und der Siedepunkt stieg langsam, endlich unter Bräunung des Rückstandes bis über 200°. Die Hauptmasse war bei 170—180° übergegangen und ergab der Analyse unterworfen folgende Resultate:

1) Bull. de la soc. chimique de Paris I. 101.

	Gefunden:		Berechnet:
	I.	II.	
Kohlenstoff	76,7	77,0	76,92
Wasserstoff	13,5	13,7	12,82
Sauerstoff	—	—	10,25

Die erhaltenen Zahlen stimmen mit den für das Diamylenoxyd: $C_{10}H_{20}O$ berechneten also nahezu überein.

Die nach der Methode von Dumas vorgenommene Dampfdichtenbestimmung ergab als Dampfdichte für eine Condensation von vier Volumen [1]) die Zahl 5,361. Die theoretisch berechnete Dampfdichte des Diamylenoxydes ist 5,401.

Das Diamylenoxyd ist eine völlig farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, leichter als Wasser und mit diesem nicht mischbar, dagegen löslich in Alkohol, Aether und einem Gemische beider. Nahezu bis zum Sieden erhitzt und angezündet, brennt es mit einer russenden, leuchtenden Flamme. Ammoniakalische Silberlösung wird durch dasselbe reducirt. Mit einer wässrigen Lösung von saurem schwefligsaurem Ammoniak geschüttelt, bildet das Diamylenoxyd keine krystallinische Verbindung. Auf eine Temperatur von 15° C. unter 0° abgekühlt, wird das Oxyd nicht fest.

Das Diamylenoxyd ist mit dem Caprinaldehyd isomer und besitzt in hohem Grade den Geruch der Gartenraute (*Ruta graveolens*), und ich bin geneigt zu glauben, dass das Diamylenoxyd das wahre Oel der Gartenraute sei. Dieses Oel wurde früher als ein Gemisch von verschiedenen Kohlenwasserstoffen mit dem Aldehyd der Caprinsäure $C_{10}H_{20}O$ betrachtet. Williams [2]) zeigte, dass diese Annahme nicht völlig bewiesen sei, und schied aus dem rohen, von 160—238° C. siedenden Rautenöl einen bei 213° siedenden Körper von der Formel $C_{11}H_{22}O$ ab, den er als Aldehyd (Enodylaldehyd) bezeichnet, welcher mit saurem schwefligsaurem Ammoniak eine krystallinische Verbindung bildet und beim Schütteln bei 7° zu einer weissen, dem Campher ähnlichen Masse erstarrt, welche Substanz übrigens einen von der Raute ganz

1) Soll wohl heissen auf 2 Volume. E.

2) Phil. Trans. f. 1858. Part. 1. 139. Ann. der Chemie u. Pharmacie CVII. 374.

verschiedenen Geruch besitzt. W. Hallwachs [1]) schied aus käuflichem Rautenöl ebenfalls eine bei 213—216° siedende, farblose, schwach nach Raute riechende Flüssigkeit ab, von der Zusammensetzung $C_{11}H_{22}O$, von der er es dahingestellt sein lässt, ob sie den Aldehyden oder den Acetonen zuzuzählen sei.

Wagner macht auf die Aehnlichkeit des Hauptbestandtheiles des Rautenöls, des Caprinaldehyds mit den Aldehyden aufmerksam.

Nach den Mittheilungen des Apothekers F. G. Geiss [2]) ist wenigstens in Betreff des Oels der *Ruta hortensis* zu bemerken, dass dieses je nach dem Grade der Ausbildung der zur Destillation angewandten Pflanzen verschiedene Eigenschaften besitzt. Das Kraut ohne Blüthen liefert ein Oel, welches bei 22° C. noch nicht fest wird.

Nach den übereinstimmenden Untersuchungen von Williams und Hallwachs, die auch von Strecker bestätigt werden, muss man also einen Körper von der Zusammensetzung $C_{11}H_{22}O$ als einen Hauptbestandtheil des Rautenöls ansehen, und ich halte es für sehr wahrscheinlich, dass diese Verbindung durch Vereinigung des Aldehyds der Laurinsäure $C_{22}H_{24}O$ und des Oxydes des Diamylens $C_{10}H_{20}O$ entstanden ist, ähnlich der Verbindung des Aldehyds der Essigsäure mit Aethylenoxyd, die kürzlich von Wurtz [3]) dargestellt wurde. Der Siedepunkt dieser Verbindung scheint mir auch für diese Ansicht zu sprechen, denn er liegt bei einer dem Siedepunkt des Diamylenoxydes und des Aldehyds der Laurinsäure intermediären Temperatur, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist:

Diamylenoxyd siedet bei	170—180°
Enodylaldehyd „ „	213°
Laurinsäurealdehyd siedet bei 232°.	

Die Dampfdichte des Enodylaldehyds wurde allerdings = 5,87 gefunden, während sie, wenn dieses 1 Molecül Substanz aus der Vereinigung von 1 Molecül Diamylenoxyd und 1 Molecül Laurinsäure-Aldehyd entstanden wäre, etwa doppelt so gross sein sollte.

---

1) Diese Zeitschr. III. 111.

2) Archiv für Pharmacie CVI. 24.

3) Comptes rendus.

Es ist jedoch leicht möglich, dass eine Spaltung des Molecüls eintritt und die neuentstandene oder in der Pflanze enthaltene Verbindung beider Körper die Molecularformel $C_{11}H_{22}O$ hat.

Diess könnte übrigens nur durch Untersuchung der Einwirkung des Laurinsäure-Aldehyds auf Diamylenoxyd endgültig entschieden werden. Es scheint mir übrigens in dieser Beziehung nicht unwichtig zu sein, darauf aufmerksam zu machen, dass Hallwachs bei der fractionirten Destillation des käuflichen Rautenöls beobachtete, dass es bei 160° zu sieden beginnt und dass zwischen 160 und 170°, also der Siedetemperatur des Diamylenoxydes ein ziemlich grosser Theil übergeht; leider wurde die Analyse dieses Theiles nicht angegeben.

Ferner theilt Hallwachs mit, dass nur die über 205° C. destillirenden Theile des Rautenöls mit zweifach schwefligsaurem Ammoniak geschüttelt, eine weisse krystallinische Masse bilden.

Schliesslich muss noch erwähnt werden, dass das Diamylenoxyd mit natürlichem Rautenöl ohne Trübung mischbar und destillirbar ist.

Ich bin soeben mit dem näheren Studium dieses merkwürdigen Körpers beschäftigt und werde zunächst sein Verhalten gegen Säuren, Ammoniak und gegen Oxydationsmittel zu erforschen trachten.

W. *Heintz*. Ueber die Constitution der Oxacetsäuren.

(Pogg. Ann. CXIV. 440.)

Verf. theilt zunächst mit, dass es ihm jetzt gelungen sei, die aus Monochloressigsäure dargestellte Glycolsäure durch 6stündiges Erhitzen mit Benzoësäure auf 200°, und hier und da einige Grade höher, in Benzoglycolsäure überzuführen. Er ist der Ansicht, dass nicht die Glycolsäure selbst, sondern das Glycolid zur Bildung der Doppelsäure fähig sei. Das Glycolid bildet sich nach des Verf. Erfahrungen am leichtesten bei einer über 200° steigenden Temperatur.

Bei einem Versuch, durch höheres Erhitzen von Benzoësäure mit Amoxacetsäure ebenfalls Benzoglycolsäure unter Abscheidung von Amylalkohol zu erhalten, wurde weder dieser Alkohol, noch die Doppelsäure bemerkt. Die angewandten Säuren waren vielmehr der Hauptsache nach unverändert geblieben.

Verf. hält nun seine Ansicht über die Constitution der Oxacetsäuren gegen die anderer Chemiker, besonders gegen die von Wurtz und Buttlerow ausgesprochene, nach welcher diese Körper als Aethersäuren aufgefasst werden. Er sagt: „Wären wirklich die Oxacetsäuren nur Aethersäuren der Glycolsäure, so müsste der aethoxacetsaure Amylaether mit dem amoxacetsauren Aethylaether identisch sein. Um zu entscheiden, ob diess der Fall ist oder nicht, veranlasste ich meinen bisherigen Assistenten, Herrn Dr. O. Siemens, Versuche anzustellen.“ (Vergl. hierüber diese Zeitschrift V, 144.)

Verf. sagt weiter: „Aus den Resultaten dieser Versuche folgt, dass man die Oxacetsäure nicht unmittelbar mit den Aethersäuren vergleichen kann. Denn wenn man eine Aethylaethersäure in den Amylaether verwandelt, so erhält man voraussichtlich dieselbe Substanz, als wenn man die Amylaethersäure in den Aethylaether überführt. Aus den Eigenschaften der Aethersäuren lässt sich diess voraussehen. Freilich sind Versuche in dieser Richtung noch nicht angestellt worden. Diese Lücke in unserer Kenntniss beabsichtige ich in nächster Zeit auszufüllen.“

Verf. hebt nun hervor, dass eine andere Thatsache existire, welche noch mehr als die oben erwähnten Versuche für seine Ansicht sprechen, nämlich die Existenz zweier isomerer Aethylverbindungen der Milchsäure, deren eine von Strecker im Jahre 1852 entdeckt, einen neutralen Körper darstellt, die andere von Wurtz entdeckte eine Säure bildet. Er selbst hat die entsprechenden Derivate der Glycolsäure dargestellt und nachgewiesen, das sie ganz ähnliches Verhalten zeigen wie die Milchsäureverbindungen. (Vergl. Pogg. Ann. CXIV. 437 ff.)

Bei der Behandlung des neutralen Körpers, des eigentlichen Glycolsäureaethers, mit wässrigem Ammoniak erhielt er das von Dessaignes aus tartronsaurem Ammoniak durch Erhitzen erzeugte

Glycolamid, welches isomer aber nicht identisch mit Glycocoll ist. Das Glycolamid, wenn es ganz rein ist, reagirt nach des Verf. Erfahrungen neutral, oder wenn die Reaction einer sehr concentrirten Lösung geprüft wird, schwach alkalisch. Die von Dessaignes beobachtete schwach saure Reaction müsse wohl von einem Gehalt an saurem glycolsaurem Ammoniak hergerührt haben.

Der Verf. stellt nun Betrachtungen an über die Verschiedenheit der Constitution der beiden Aethylverbindungen der Glycolsäure, des wahren Glycolsäureaethers und der Aethoxacetsäure. Er sagt:

„Der Umstand, dass der Glycolsäureaether, sowie das Glycolid unter dem Einfluss des Ammoniaks nicht in Glycocoll, sondern in Glycolamid übergeht, scheint es zu erklären, dass es mir nicht gelingen wollte, aus Monochloressigsäure mittelst wässeriger oder alkoholischer Ammoniakflüssigkeit Glycocoll zu erzeugen. Zu der Meinung, es müsse auf diese Weise Glycocoll entstehen, hatte mich die Angabe von Perkin und Duppa[1]) verleitet, dass diese Substanz durch Einwirkung von Ammoniak auf Bromessigsäure gebildet werde. Nach meinen Erfahrungen muss ich glauben, dass die von Perkin und Duppa erhaltene Substanz nicht Glycocoll gewesen ist. Leider geben Perkin und Duppa als Eigenschaften ihrer Substanz nur an, dass sie schön weiss und von süssem Geschmacke sei. Diese Eigenschaften besitzt auch das Glycolamid[2]).

Der Glycolsäureäther, dessen physikalische und chemische Eigenschaften im Vorstehenden geschildert sind, soweit ich sie bis jetzt studirt habe, entspricht vollkommen dem Milchsäureäther von Strecker, mit dem er homolog ist und dessen Eigenschaften er fast in jeder möglichen Beziehung theilt. Vergleicht man diesen Aether mit der Aethoxacetsäure, so ist ihre vollkommene Isomerie nicht zu verkennen. Beiden gehört die empirische Formel $C_4H_8O_3$ an. Beide enthalten ein Atom Aethyl. Beide gehören dem Was-

1) *Quarterly journal of the chemical society. Vol. XI, p. 29.*

2) Durch neuere Versuche habe ich mich überzeugt, dass bei dieser Zersetzung der Monochloressigsäure ganz andere merkwürdige Producte entstehen, als ich vermuthete. Die Resultate derselben hoffe ich bald publiciren zu können.

sertypus an, und will man nicht annehmen, dass die wahre Formel des Radicals der Glycolsäure $C_2H_3O_2$ ist, so enthalten beide auch das Radical Glycolyl C_2H_2O. Die Annahme, es sei $C_2H_3O_2$ das Radical der Glycolsäure und diese Säure daher einatomig, können diejenigen nicht festhalten, die die Oxacetsäuren für Aethersäuren der Glycolsäure halten, wie es denn in der That Wurtz auch nicht thut. Denn dann träte ja bei der Umbildung der Monochloressigsäure in Glycolsäure durch Kalihydrat HO an Stelle des Cl *in das Radical* ein, es müsste daher auch, wenn bei diesem Zersetzungsprocess statt Kalihydrat Kalialkoholat angewendet würde, $(C_2H_5)O$ ebenfalls *in das Radical* eintreten. Für diejenigen also, die der Ansicht sind, die Glycolsäure sei eine zweiatomige Säure und die Oxacetsäuren Aethersäuren dieser Säure, ist der Aethyläther der Glycolsäure mit der Aethoxacetsäure vollkommen isomer, d. h. beide Körper enthalten in einem Molecül nicht nur eine gleiche Anzahl von Atomen der einzelnen Elemente, sondern auch eine gleiche Anzahl derselben Radicale.

Wodurch ist aber der grosse Unterschied der Eigenschaften dieser beiden Körper bedingt? Offenbar muss das Aethyl einen anderen Platz in dem Molecül des Glycolsäureäthers einnehmen, als in dem der Aethoxacetsäure. Man pflegt zu sagen, in jenem ersetze es den basischen Wasserstoff, in dieser den vorzugsweise durch Säureradicale vertretbaren. Bei denjenigen Säuren, die wahre Aethersäuren zu bilden im Stande sind, finden sich solche Unterschiede nicht. Wir können nicht nachweisen, dass durch Reihen von Umsetzungen hindurch das eine Wasserstoffatom einen ganz anderen Charakter hat, als das andere. Zwar die Erscheinung tritt hier auch auf, dass der Aether einer solchen Säure unter dem Einfluss gewisser Agentien nur ein Atom des Alkoholradicals abgiebt, wie z. B. nach Kolbe[1]) der Schwefelsäureäther durch Kalihydrat selbst im Kochen nur zu äthylschwefelsaurem Kali, nicht aber zu schwefelsaurem Kali wird. Allein, dass gerade von den beiden Alkoholradicalen im Schwefelsäureäther immer nur das Eine, bestimmte ausgeshieden werde, wie das bei den Aethern der Oxacet

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 118, S. 230*.

säuren der Fall ist, dass die Substanz, welche entsteht, wenn das eine Wasseratom der Schwefelsäure durch Aethyl vertreten wird, verschieden sei von der, die sich bei der Ersetzung des anderen Wasserstoffatoms durch dieses Radical bildet, davon hat man bis jetzt wenigstens noch keine Spur einer Andeutung.

Auch die Existenz zweier isomeren Amide der Glycolsäure sowohl, als der Milchsäure, die beide unter geeigneten Umständen in Glycolsäure und Milchsäure übergehen können, spricht für meine Ansicht. In dem Glycolamid und Lactamid, welche Verbindungen mit Basen einzugehen nicht vermögen, ist es der Wasserstoff, welcher durch Metalle vertreten werden kann, nebst dem dazu gehörigen Sauerstoff, an dessen Stelle NH_2 eingetreten ist, während in dem Glycocoll und Alanin der nicht durch Metalle vertretbare Wasserstoff nebst dem dazu gehörigen Sauerstoff durch NH_2 vertreten gedacht werden kann. Im ersteren Falle ist einfach das nähere Radical in der Glycolsäure oder Milchsäure an Stelle eines Atoms Wasserstoff in den Ammoniaktypus getreten. Nach Wislicenus Schreibweise muss die Formel für das Glycolamid $N\left\{\begin{matrix} \left.\begin{matrix} C_2H_2\Theta \\ H \end{matrix}\right\}\Theta \\ H \\ H \end{matrix}\right.$ sein (welche Formel ich früher fälschlich gerade dem Glycocoll zuertheilte). In letzterem Falle ist durch Eintreten des entfernteren zweiatomigen Radicals der genannten Säure in den einfachen Ammoniaktypus ein einatomiges, ammoniakartiges näheres Radical gebildet, das in den Wassertypus tretend einen Körper von der Formel $\left.\begin{matrix} \left.\begin{matrix} C_2H_2\Theta \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N \\ H \end{matrix}\right\}\Theta$ gebildet hat. Es erklärt sich hiernach das Verhalten dieser Körper gegen Basen, Säuren und Salze leicht. Man hat nur festzuhalten, dass das zweiatomige Radical das Eintreten in den Wassertypus, der Ammoniaktypus den Uebergang in Ammoniumoxydverbindungen ermöglicht. Darum entsteht das Glycolamid und Lactamid aus den Aethern der Glycol- und Milchsäure. Ob es möglich ist, aus Monochloressigsäure Glycocoll zu erzeugen, indem an die Stelle des Chlors NH_2 eingeführt wird, diese Frage will ich in Kurzem zu beantworten suchen. Auch darf man vor-

aussetzen, dass, wie es drei Aethylverbindungen der Glycolsäure giebt, auch ein drittes Amid der Glycolsäure existirt, in welchem beide Atome Wasserstoff nebst dem dazu gehörigen Sauerstoff durch NH_2 vertreten sind. Dieses Amid würde der empirischen Formel $C_2H_6N_2O$ oder der rationellen $N\left\{\begin{matrix} \left.\begin{matrix} C_2H_2O \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N \\ H \\ H \end{matrix}\right.$ gemäss zusammen gesetzt sein Auch diese Substanz zu erzeugen, will ich nächstens versuchen.

Fernere Beweise für meine Ansicht, lassen sich aus den Arbeiten von Wurtz[1]) selbst herleiten. Er hat nämlich gefunden, dass der Chlorpropionsäureäther (Chlormilchsäureäther, Wurtz) durch Kalihydrat unter Bildung von Chlorkalium und Alkohol in milchsaures Salz übergeht, während der Aethoxypropionsäureäther (Milchsäureäther, Wurtz) unter denselben Umständen ein Atom Aethyl zurückhält und unter Abscheidung von einem Atom Alkohol zu äthoxypropionsaurem Kali wird. Warum bildet sich im ersteren Falle nicht auch diese Säure? Offenbar, weil der Chlorpropionsäureäther das Aethyl weniger fest gebunden hält, als das in der Aethoxypropionsäure zurückbleibende Atom Aethyl gebunden ist. Wurtz stützt seine Ansicht (a. a. O.) von der Natur der Aethoxypropionsäure und der Aethoxacetsäure auf die von ihm beobachtete Bildungsweise des Aethers der ersteren, seines Milchsäureäthers, aus dem Monochlorpropionsäureäther, den er aus der Milchsäure abgeleitet hat und daher Chlormilchsäureäther nennt. Er schliesst, dass die Oxacetsäuren analog zusammengesetzt sein müssen, weil sie aus der Monochloressigsäure auf ähnliche Weise gebildet werden, wie sein Milchsäureäther aus seinem Chlormilchsäureäther, dass sie daher Aethersäuren der Glycolsäure sein müssen. Mit demselben Recht darf ich behaupten, dass, weil die aus der Essigsäure entstehende Monochloressigsäure durch Natriumäthylat in Aethoxacetsäure übergeht, Wurtz's auf analoge Weise aus dem

---

1) Ann. de Chim. et de Phys. 3. sér. T. 59, p. 167 et 171*.

Chlormilchsäureäther (nach mir Chlorpropionsäureäther) erzeugter Milchsäureäther nichts anderes ist, als der Aethoxypropionsäureäther. Man sieht, auf diese Weise behandelt wird der Streit ein reiner Wortstreit. Aber Wurtz[1]) selbst giebt zu, dass, je nachdem man von dieser oder jener Entstehungs- oder Zersetzungsweise eines Körpers ausgeht, man demselben diese oder jene Formel, diesen oder jenen Namen beilegen kann. Dann ist es mir aber nicht verständlich, warum Wurtz nicht meine Betrachtungsweise der Oxacetsäuren gelten lassen will, da er das Recht, was er für sich selbst in Anspruch nimmt, auch mir zugestehen muss, nämlich gerade auf gewisse Bildungs- oder Zersetzungsweisen bei der Wahl der rationellen Formeln und der Namen besonderen Werth zu legen. Da nun aus der Essigsäure durch Substitution von Wasserstoff durch Chlor Monochloressigsäure, aus dieser durch Natriumalkoholat Aethoxacetsäure entsteht, so habe ich ein Recht, anzunehmen, dass successive 1 Atom Wasserstoff der Essigsäure, durch Chlor dann durch Aethyl und Sauerstoff $(C_2H_5)O$ vertreten wird, dass also das $(C_2H_5)O$, wie der Wasserstoff der Essigsäure, der durch Chlor vertreten wird, innerhalb des Radicals enthalten ist, dass also diese Säure nicht als Aethersäure der Glycolsäure zu betrachten ist, um so mehr, als das Alkoholradical in den Oxacetsäuren weit fester gebunden ist, als in den bekannten Aethersäuren.

Ich gebe ihm gern zu, dass, wenn er den Begriff der Aethersäuren verallgemeinern will, er eine Definition dafür aufstellen kann, wodurch die Oxacetsäuren auch in die Gruppe der Aethersäuren passen. Allein gewiss gehen dieselben in ihren Eigenschaften über die allgemeinen Eigenschaften hinaus, welche bisher als Characteristica der Aethersäuren betrachtet wurden. Der Unterschied zwischen unseren Ansichten ist also der, dass Wurtz den Begriff der Aethersäuren verallgemeinert, um die Oxacetsäuren dazu rechnen zu dürfen, ich aber die Unterschiede in den Eigenschaften der Oxacetsäuren und der Aethersäuren gross genug halte, um sie nicht in dieselbe Klasse zu werfen.

Doch hoffe ich, dass eine Einigung der Ansichten möglich ist

---

1) Ann. de Chim. et de Phys. 3 sér. T. 59. p. 188.

und zwar dadurch, dass man eben den Wort- und Namenstreit verlässt und auf die Principien selbst näher eingeht.

Davon glaube ich ausgehen zu dürfen, dass wir unter Radical denjenigen Atomcomplex in einer Verbindung verstehen müssen, der bei einer grossen Reihe von Umsetzungen, welchen die Substanz unterliegt, unverändert in die neue Verbindung übergeht. In der Milchsäure ist diess zunächst der Atomcomplex $C_3H_5O_2$, in der Glycolsäure $C_3H_5O_2$, in der Oxacetsäure $C_2H_2RO_2$. Diese Atomcomplexe gehen in der That bei den allermeisten Umsetzungen in die neuen Körper mit über. Bei energischen Reactionen kann allerdings in der ersteren Säure noch ein zweites Atom Wasserstoff ausgetrieben werden. Diess giebt aber nicht ein Recht, zu behaupten, jene Atomcomplexe dürften nicht als Radicale betrachtet werden, denn wenn man jene Körper noch energischeren Einwirkungen als der letzterwähnten aussetzt, so wird noch mehr Wasserstoff und auch Kohlenstoff ausgesondert. So entsteht aus der Milchsäure durch starke Oxydationsmittel theils Oxalsäure theils Aldehyd und bei der energischsten Zersetzung, der Verbrennung, endlich gar Kohlensäure und Wasser. Wird jemand deshalb behaupten können, das Radical des Aldehyd's oder gar das der Kohlensäure sei eigentlich das Radical der Milchsäure und ein anderes Radical dürfe man darin nicht annehmen?

Sollte jemand vielleicht die Ansicht aufstellen, solche Zersetzungen, bei denen die Kohlenstoffatomanzahl einer Verbindung durch Ausscheidung Kohlenstoff enthaltender Körper vermindert wird, dürfte nicht zur Feststellung des darin enthaltenen Radicals benutzt werden, so würde er gerade meiner Ansicht von der Constitution der Oxacetsäuren das Wort reden. Denn dann müsste das Alkoholradical im Radicale dieser Säure enthalten sein, denn könnten sie keine Aethersäuren sein. Erwiderte man darauf, bei diesen Säuren wisse man, dass das Alkoholradical in die Verbindung eingeführt sei, desshalb sei es nicht im Radical, nun dann wäre das Radical der Essigsäure und Propionsäure nicht C_2H_3O oder C_3H_5O, sondern CO d. h. das Radical der Kohlensäure. Denn man kann durch Einwirkung der Kohlensäure auf Natriummethyl und Natriumäthyl essigsaures und propionsaures Natron darstellen.

Die Frage nun, welcher Atomcomplex in der Milchsäure und Glycolsäure es sei, den man für ihr Radical ansehen muss, beantwortet sich nach dem Vorherigen in der Weise: Man darf nicht bloss $C_3H_5O_2$ und $C_2H_3O_2$, wie Kolbe will, nicht bloss C_3H_4O und C_2H_2O, wie Wurtz will, für Radicale dieser Säuren ansehen, sondern beide müssen dafür gelten. Die beiden ersten Formeln sind die der näheren, die beiden letzten die der entfernteren Radicale.

Die Oxacetsäuren kann man daher auch als einatomige Säuren ansehen, wie ich es thue und dann ist das Alkoholradical im Radicale derselben enthalten; oder man kann annehmen, das Alkoholradical befinde sich ausserhalb des Radicals der Säure, wie Wurtz meint, und man kann sie dann als Aethersäuren betrachten.

Weiter oben aber habe ich schon entwickelt, wesshalb diese Annahme ihre Schwierigkeiten hat. Das Hydrat der Schwefelsäure, die eine wahre zweiatomige Säure ist, enthält zwei Wasserstoffatome, die gleichwerthig sind, d. h. die keine Verschiedenheit des Verhaltens zeigen, wenn sie durch Agentien ausgeschieden werden. Ihre Formel schreiben wir daher naturgemäss $\left.\begin{matrix} SO_2 \\ HH \end{matrix}\right\} O_2$. Wir geben beiden Wasserstoffatomen die gleiche Stellung ausserhalb des Radicals. Anders ist es mit der Glycolsäure und Milchsäure. Wir wissen, dass das eine vertretbare Wasserstoffatom in denselben vorzugsweise durch Metalle, das andere dagegen vorzugsweise durch Säureradicale vertreten werden kann. Wir wissen aber ausserdem, dass die erstere Vertretung äusserst leicht zu bewerkstelligen ist, letztere dagegen nur schwer. Andererseits wissen wir, dass die Metalle aus den durch jene Substitution gebildeten Verbindungen auch wieder sehr leicht entfernt werden können, während, ist einmal die Vertretung des anderen Atoms Wasserstoff durch Radicale geschehen, eine verhältnissmässig energischere Einwirkung stattfinden muss, um sie wieder daraus auszuscheiden. Solche Verbindungen sind namentlich die Oxacetsäuren. Aber auch selbst bei den Verbindungen, in denen dieser Wasserstoff durch Säureradicale vertreten ist, tritt diess klar zu Tage. Denn während die gemischten Anhydride einbasischer Säuren schon durch blosses Wasser, in-

dem sie sich übrigens nicht gleich auflösen, selbst in der Kälte in die Hydrate der einzelnen Säuren zerfallen, können z. B. die Benzoglycolsäure, die Benzomilchsäure aus heisser wässriger Lösung umkrystallisirt werden. Allerdings zerlegen auch sie sich durch Kochen mit Wasser, verdünnten Säuren oder Alkalien in die Hydrate der Benzoësäure einer-, der Glycolsäure und Milchsäure andererseits, allein diese Zersetzung namentlich durch erstere beide Agentien geschieht nur sehr langsam."

Bemerkungen zu der vorstehenden Abhandlung von Privatdocent *Erlenmeyer*.

Der Differenzpunkt der beiden Ansichten von Heintz und Wurtz über die Zusammensetzung der Oxacetsäuren scheint, wenn man sich dieses Ausdrucks bedienen darf, wesentlich ein topographischer zu sein. Während Heintz ein Atom Sauerstoff nebst dem an eine Affinität desselben gebundenen Wasserstoff oder Alkoholradical an dieselbe Stelle treten denkt, an der sich in der Monochloressigsäure das Chlor befindet, giebt Wurtz diesem Sauerstoff einen andern Platz. Mit andern Worten ausgedrückt denkt sich Heintz diesen Sauerstoff sammt seinem Begleiter als Bestandtheil des kohlenstoffhaltigen Radicals und Wurtz denkt ihn als typischen Sauerstoff. Heintz stellt sich die Umwandlung der Monochloressigsäure in eine Oxacetsäure als einfachen Substitutionsprocess vor, Wurtz erblickt darin einen Process der Verwandlung eines einaffinen Radicals in ein zweiaffines. Heintz unterwirft die Oxacetsäuren dem einfachen, Wurtz dem doppelten Wassertypus. Wenn Heintz annimmt, dass die eine freie Affinität des eintretenden Sauerstoffatoms mit derselben Kohlenstoffaffinität in Verbindung tritt, mit welcher das Chlor verbunden war, so muss Wurtz denken, dass sie sich mit einer anderen Kohlenstoffaffinität vereinige, sonst meinen Beide Dasselbe und ihre Formeln müssten auch das Gleiche ausdrücken. Nach der Wurtz'schen Formel muss man jedenfalls eine Versetzung der Wasserstoffatome in dem Radical annehmen, so dass an die Stelle des Chlors ein Atom Wasserstoff des Radicals tritt, sonst ist kein Unterschied in den Ansichten, sondern nur in den Formeln.

Wurtz und seine Anhänger drücken die Monochloressigsäure durch zwei verschiedene Formeln aus, die offenbar etwas ganz Verschiedenes bedeuten:

I. $\left.\begin{matrix}(C_2H_2ClO)'\\ H\end{matrix}\right\} O$ II. $\left.\begin{matrix}(C_2H_2O)''\\ H\end{matrix}\right\} \begin{matrix}Cl\\ O\end{matrix}$

Die Formel I. wie die II. setzt eine zweite Chlorverbindung voraus:

I'. $(C_2H_2ClO)'Cl$ II'. $(C_2H_2O)''Cl_2$

Die Formel I'. setzt voraus, dass bei der Behandlung mit Weingeist die Verbindung: $\left.\begin{matrix}(C_2H_2ClO)'\\ C_2H_5\end{matrix}\right\} O$, entsteht, die Formel II', lässt nach den Ansichten der Typiker nur erwarten, dass die Verbindung

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\ (C_2H_2O)''\\ C_2H_5\end{matrix}\right\} O_2$$

gebildet wird; denn die beiden Chloratome sind in übereinstimmender Verbindung mit dem zweiaffinen Radical. Da die Substanzen dieselben und nur die Formeln verschieden sind, so werden jedenfalls auch bei der Behandlung mit Weingeist nur identische Producte entstehen können, und man braucht wohl nicht erst zu beweisen, dass sowohl aus dem nach der ersten als auch aus dem nach der zweiten Formel geschriebenen Monochloracetylchlorid Monochloressigsäureaether entsteht.

Um diese Bemerkungen nicht zu weit auszudehnen, möchte ich die Herren Typiker gleich fragen, warum sie nicht daran glauben, dass auch eine Chlorverbindung existirt, welcher man nach ihrer Schreibweise die folgende Formel geben müsste:

$\left.\begin{matrix}(C_2H_2O)''\\ H\end{matrix}\right\} \begin{matrix}Cl\\ O\end{matrix}$ $\left.\begin{matrix}H\\ (C_2H_2O)''\end{matrix}\right\} \begin{matrix}O\\ Cl\end{matrix}$

Monochloressigsäure , andere Chlorverbindung.

Wahrscheinlich weil die Monochloressigsäure schon Glycolsäure liefert, wenn man sie mit Kalihydrat behandelt, und die andere Chlorverbindung auch nur Glycolsäure geben könnte, ihre Existenz daher überflüssig oder vielleicht auch unbequem ist.

Schreiben wir die Essigsäure nur, um irgend einen Situationsplan als Anhaltspunkt zu haben:

$$C_2\left\{\begin{matrix}\Theta\\ H_2\\ H\end{matrix}\right\}\Theta H$$

und das Product, welches wir durch Substitution von 1 Atom Wasserstoff durch 1 Atom Chlor erhalten, in dieser Weise:

$$C_2\left\{\begin{matrix}\Theta\\ H_2\\ Cl\end{matrix}\right\}\Theta H,$$

so müssen wir, wenn wir aus diesem durch Kalihydrat Glycolsäure oder durch Alkoholkalium die *Heintz*'sche Aethoxacetsäure darstellen, diese wieder nach demselben Situationsplan schreiben:

$$C_2\left\{\begin{matrix}\Theta\\ H_2\\ \Theta H\end{matrix}\right\}\Theta H \qquad C_2\left\{\begin{matrix}\Theta\\ H_2\\ \Theta C_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta H$$

Wir sagen damit nichts weiter, als dass der Sauerstoff mit seinem Begleiter, der ihn zu einem einaffin wirkenden Bestandtheil macht, an denselben Ort getreten ist, den vorher das Chlor eingenommen hatte; denn wir haben keinen einzigen stichhaltigen Grund, anzunehmen, dass die eine Affinität Sauerstoff der Gruppe ($C_2H_5\Theta$) oder der Gruppe ($H\Theta$) an eine *andere* Stelle der Kohlenstoffgruppe, d. h. an eine *andere* Kohlenstoffaffinität getreten sei.

Die beiden Formeln, welche ich zuletzt geschrieben habe, setzen voraus, dass es Chlorverbindungen giebt, die man mit Beibehaltung des obigen Situationsplans wie folgt schreiben muss:

$$C_2\left\{\begin{matrix}\Theta\\ H_2\\ \Theta H\end{matrix}\right\}Cl \quad \text{und} \quad C_2\left\{\begin{matrix}\Theta\\ H_2\\ \Theta C_2H_5\end{matrix}\right\}Cl,$$

von denen weder die erste Monochloressigsäure noch die zweite Monochloressigsäureaethylaether ist.

Ich habe mir mit Herrn *Lisenko* die Aufgabe gestellt, diese und analoge (schwefelhaltige) Chloride darzustellen. Zu dem Zwecke haben wir den Aethsulfacetsäureaether bereitet. Vergl. Notiz S. 134.

Wir haben ausserdem fünffach Chlorphosphor auf milchsauren Kalk einwirken lassen, das Destillat mit Weingeist behandelt, den überschüssigen Weingeist abdestillirt, den Rückstand mit Wasser

behandelt, die von dem Monochlorpropionsäureaether abfliessende wässerige Flüssigkeit mit Kalk gesättigt, das Filtrat abgedampft und als Rückstand eine nicht unbedeutende Menge von milchsaurem Kalk erhalten. Diess lässt vermuthen, dass wir im Destillat der Einwirkung von fünffach Chlorphosphor auf milchsauren Kalk das wahre Chlorid der Milchsäure

$$C_3\begin{cases}O\\H_4\\OH\end{cases}Cl$$

neben dem Wurtz'schen Bichlorid gehabt haben. Doch soll der unumstössliche Beweis dafür oder dawider noch geliefert werden.

Ich frage weiter, warum giebt es thatsächlich zwei verschiedene Amidverbindungen, welche dieselben Elementarbestandtheile in gleichen Mengenverhältnissen enthalten und doch chemisch so verschieden sind, oder warum entsteht aus der Monochloressigsäure nicht dasselbe Amid wie aus dem Glycolsäureaether, wenn man beide mit Ammoniak behandelt? Weil die topographische Lage der in Qualität und Quantität übereinstimmenden Bestandtheile in dem ersteren mit Beibehaltung unseres Situationsplans diese:

$$C_2\begin{cases}O\\H_2\\NH_2\end{cases}OH$$

in dem zweiten diese ist:

$$C_2\begin{cases}O\\H_2\\OH\end{cases}NH_2.$$

Es wird Niemand auf den Gedanken kommen, dass ich durch diese Formeln die wirkliche Lagerung der Bestandtheile anzugeben die Absicht hätte. Doch will ich bemerken, dass es meine entschiedene Absicht ist, damit eine topographische Analogie der Derivate mit der Muttersubstanz auszudrücken und zu zeigen, dass wir mit blossen typischen Zersetzungsformeln nicht mehr ausreichen, sondern relative Constitutionsformeln zu gebrauchen genöthigt sind.

Leitet man die Glycolsäure vom Aethylenglycol ab, so erhält sie keine andere Formel. In meiner vorläufigen Notiz „über

eine etwas abgeänderte Betrachtungsweise der Alkohole und ihrer Derivate" [1]) habe ich darauf hingewiesen, dass man den Glycol als ein ΘH-substitutionsproduct des gewöhnlichen Alkohols betrachten könne. Dass ich damals die typische Schreibweise bis zu einem gewissen Grade beibehielt, hatte seinen ganz bestimmten Grund, auf den ich in einer ausführlicheren Abhandlung über diesen Gegenstand zurückzukommen gedenke. Den Weingeist kann man topographisch so ausdrücken:

$$\mathrm{C_2}\left\{\begin{matrix}\mathrm{H_2}\\ \mathrm{H_2}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta\mathrm{H}$$

den Glycol so:

$$\mathrm{C_2}\left\{\begin{matrix}\mathrm{H_2}\\ \mathrm{H_2}\\ \Theta\mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta\mathrm{H}$$

die Glycolsäure so:

$$\mathrm{C_2}\left\{\begin{matrix}\Theta\\ \mathrm{H_2}\\ \Theta\mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta\mathrm{H}\ [2])$$

Nach demselben Situationsplan würde die Oxalsäure die folgende Formel erhalten:

$$\mathrm{C_2}\left\{\begin{matrix}\Theta\\ \Theta\\ \Theta\mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta\mathrm{H}.$$

Gestützt auf die uns jetzt bekannten Thatsachen, glaube ich die Ansicht aussprechen zu dürfen, dass es keine einzige absolut zwei- oder mehrbasische Säure giebt, d. h. keine einzige Säure, in welcher zwei oder mehrere Atome Wasserstoff mit absolut gleicher Fähigkeit begabt sind, durch Metalle oder metallähnlich wirkende Körper ersetzt zu werden [3])

---

1) Diese Zeitschr. IV. 202.

2) Ich halte es noch nicht an der Zeit, meine Gründe für solche Schreibweise hier auseinanderzusetzen, weil noch nicht alle Experimente vollendet sind, die ich zur Entscheidung der Frage, ob dieselbe empfehlenswerth oder verwerfenswerth ist, anzustellen mir aufgegeben habe.

3) Ob eine organische Säure einbasisch oder mehrbasisch wirkt, scheint, wie dies von den meisten Chemikern angenommen wird, lediglich von der Anzahl der mit beiden Affinitäten an Kohlenstoff gebundenen Sauerstoffatome abzuhängen, so dass wir in den meisten Fällen voraussagen können, die-



Findet die Bildung der Aethersäuren bei den zweibasischen Säuren in der Weise statt, dass z. B. in der Oxalsäure an die Stelle des innerhalb der Klammer (nach unserem Situationsplan) stehenden Radicals ΘH das Radical ΘC_2H_5 [1]) eintritt (oder auch nur an die Stelle des Wasserstoffs das Radical Aethyl), so fallen die beiden Ansichten von Heintz und von Wurtz zusammen, indem dann die Aethoxacetsäure das Radical Aethyl an derselben Stelle enthält wie die Aethyloxalsäure, und als Aethylglycolsäure betrachtet werden könnte. Geht aber die Bildung der Aethersäuren in der Art von statten, dass das Radical ausserhalb der Klammer durch ΘC_2H_5 ersetzt wird, dann gehen die beiden Ansichten auseinander. Diese Alternative müsste also erst entschieden werden, ehe man sagen kann, ob die beiden Ansichten übereinstimmen oder auseinandergehen. Die Anhänger der typischen Betrachtungsweise werden es zwar bei den zweibasischen Säuren für vollkommen gleichgiltig erachten, ob das eine oder das andere Radical ΘH vertreten wird (auch Heintz hält es für gleichgiltig). Man kann aber erst dann dieser Meinung beitreten, wenn Versuche zum Zwecke des Beweises, dass es nicht gleichgiltig ist, ein negatives Resultat ergeben haben.

H. Gal. Wirkung des Chlors auf Essigsäureanhydrid.

(Compt. rend. LIV. 570.)

Verf. hat während mehrerer Stunden einen Strom von vollständig trockenem Chlorgas durch Essigsäureanhydrid geleitet, welches auf 100° erhitzt war. Dabei destillirte eine Flüssigkeit über und in dem Kolben blieb eine krystallinische Masse zurück. Letztere schmolz gegen 45° und siedete gegen 185°. Der Analyse gemäss habe sie die Zusammensetzung

$$C_4H_3ClO_4,$$

welche mit derjenigen der Monochloressigsäure übereinstimmt.

---

jenigen Säuren wirken als einbasische, welche nur Ein solches Atom enthalten, diejenigen als zwei- und dreibasische, welche zwei und drei solcher Atome Sauerstoff enthalten.

1) Vergl. diese Zeitschr. IV. 660.

Beim Erhitzen der in die Vorlage übergegangenen Flüssigkeit auf dem Wasserbade seien drei Viertheile bei 55° übergegangen. Der Rückstand habe aus unangegriffenem Essigsäureanhydrid bestanden. Das Destillat zeige alle Eigenschaften von Acetylchlorür.

Die Wirkungsweise des Chlors auf Essigsäureanhydrid lasse sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$C_8H_6O_6 + 2Cl = C_4H_3ClO_4 + C_4H_3ClO_2.$$

H. Creuzburg. **Gesprungene Glasflaschen und Steinkrüge wasserhaltend zu machen.**

(Dingler's polyt. Journ. CLXIII. 197.)

Gesprungene Glasflaschen, welche Wasser durchlassen, können nach einem von mir ermittelten Verfahren durch eine Wasserglaslösung von 30° Baumé wieder wasserhaltend gemacht werden. Es ist dabei aber ein physikalischer Kunstgriff nothwendig, um die Wasserglaslösung in die oft kaum sichtbar kleinen Risse der Flaschen hineinzubringen, da das blosse Bestreichen damit dies nicht bewirkt. Es geschieht diess dadurch, dass man die Flasche vorsichtig stark erwärmt, um darin einen luftverdünnten Raum zu erzeugen. Die erhitzte Flasche braucht nun bloss mit einem gutpassenden Kork fest verschlossen und deren Risse von aussen mit Wasserglaslösung überstrichen zu werden. Beim Erkalten wird das Wasserglas durch den Luftdruck in die Risse hineingedrückt. Die entkorkten Flaschen braucht man nun nur einige Stunden in die Wärme zu stellen, dann allenfalls noch mit Kalkwasser, hinterher mit reinem Wasser auszuspülen; sie sind wieder brauchbar zum Aufbewahren jeder Flüssigkeit, Säuren ausgenommen. Gesprungene Steinkrüge kann man natürlich auf dieselbe Weise wiederherstellen. Bei Steinzeugtöpfen mit weiten Oeffnungen muss der Kork durch eine grosse Rindsblase ersetzt werden, welche in Wasser erweicht, straff auf die Oeffnung festgebunden wird, wenn der Topf stark erwärmt ist. Mit dem Erkalten des Topfes wird man sehen, dass durch den Luftdruck die Rindsblase concav in die Topföffnung gedrückt wird, gerade so auch das Wasserglas in die Risse.

Ueber die Umwandlung der Glycerinsäure in Acrylsäure,

von *F. Beilstein.*

In IV. 296 dieser Zeitschrift habe ich einen krystallinischen Körper beschrieben, der durch die Einwirkung des Jodphosphors auf Glycerinsäure entsteht und seiner Zusammensetzung nach als jodirte Propionsäure betrachtet werden kann. Ein solcher Körper müsste durch die Wirkung der Basen leicht zersetzt werden und dabei Milchsäure liefern. Der Versuch hat nun gelehrt, dass hierbei nicht Milchsäure, sondern eine davon total verschiedene Säure auftritt; ich will sie *Hydracrylsäure* nennen. Zunächst will ich bemerken, dass sich die Darstellung der Jodpropionsäure dadurch vereinfachen lässt, dass man farblose Glycerinsäure, wie man sie durch Zersetzen des glycerinsauren Bleis mit Schwefelwasserstoff erhält, bis zum spec. Gew. 1,26 im Wasserbade eindampft. Von dieser Glycerinsäure werden dann 52 C. C. auf je 40 Grm. Jodphosphor angewandt. Man lässt die Substanzen in Mengen von 20—30 Grm. PJ_2 auf einander einwirken, wascht nach dem Erkalten das Product mit eiskaltem Wasser und krystallisirt es endlich aus siedendem Wasser um.

Zur Darstellung der *Hydracrylsäure* bringt man am besten die Jodpropionsäure mit überschüssigem Silberoxyd zusammen, digerirt einige Zeit, filtrirt, entfernt das gelöste Silber durch Schwefelwasserstoff und dampft die wässrige Lösung im Wasserbade ein. Man erhält dann die Hydracrylsäure als einen stark sauren Syrup, in welchem feine Nadeln schwimmen. Daraus lassen sich durch Neutralisiren die verschiedenen hydracrylsauren Salze darstellen. Die Säure ist geruchlos und bildet zum grössten Theil in Wasser ausserordentlich leicht lösliche Salze. Die concentrirte Lösung der letztern färbt Eisenchlorid roth.

Hydracrylsaures Silber erhält man am besten, wenn man Jodpropionsäure mit überschüssigem Silberoxyd zusammenbringt, digerirt, filtrirt, das Filtrat durch Kohlensäure vom gelösten Silberoxyd befreit und die filtrirte Lösung im Wasserbade concentrirt. Durch Zusatz von Aether-Alkohol fällt dann das Silbersalz in weissen Flocken heraus, die bei Lichtabschluss im Vacuum getrocknet, zu einer dunkeln, amorphen Masse zusammenschrumpfen. Zur Analyse wurde es über Schwefelsäure getrocknet. Es hat dann die Zusammensetzung $C_{12}H_{19}Ag_3O_{11}$.

	Berechnet:		Gefunden:			
C_{12}	144	21,7	21,8	21,7		
H_{19}	19	2,9	2,9	2,9		
Ag_3	324	48,9			49,0	49,2
O_{11}	176	26,5				
	663	100,0				

Das trockene hydracrylsaure Silber zersetzt sich schon unter 100°, unter Schwärzung und Verbreitung saurer Dämpfe, während die wässrige Lösung desselben ohne besondere Zersetzung im Wasserbade eingedampft werden kann. Es löst sich etwas in siedendem Alkohol, fällt aber beim Erkalten fast vollständig wieder heraus. In Aether ist es unlöslich.

Hydracrylsaures Blei wird als ein feiner weisser Niederschlag gefällt, wenn man die wässrige Lösung desselben mit dem mehrfachen Volum von absolutem Alkohol versetzt. Zur Analyse wurde es bei 90° getrocknet.

	Berechnet:		Gefunden:		
C_{12}	144	22,2	21,5	21,8	
H_{19}	19	2,9	3,0	3,1	
Pb_3	310,5	47,8			48,1
O_{11}	176	27,1			
	649,5	100,0			

Das hydracrylsaure Blei ist eine krystallinische, in Wasser äussert leicht lösliche Masse. In absolutem Alkohol ist es unlöslich. Zuweilen blieb es aber beim Verdunsten seiner wässerigen Lösung nur als ein Syrup zurück, wurde dann aus seiner Lösung durch Alkohol nur als ein Syrup gefällt. Verdünnte Lösungen mit

absolutem Alkohol bis zur bleibenden Trübung versetzt, setzen allmälig an den Wandungen des Gefässes grössere, scharf ausgebildete Krystalle ab. Es zersetzt sich schon bei 130°.

Die wässrige Lösung des *hydracrylsauren Kupfers* trocknet im Wasserbade zu einem blaugrünen Firniss ein. Das *Natronsalz* ist weiss und krystallinisch, zerfliesst aber rasch an der Luft. Das *Zink-*, *Kalk-* und *Barytsalz* sind in Wasser äusserst leicht löslich. Das Kalksalz wurde nicht gefällt durch Kupfer-, Blei-, Wismuth-, Eisenoxydul-, Mangan-, Kobalt-, Thonerde- und Uranlösungen. Es fällte aber basischessigsaures Blei, Quecksilberoxydul- und Oxydlösungen, sowie Zinnchlorür. Gold- und Silberlösungen werden beim Kochen dadurch reducirt.

Die Zusammensetzung der Hydracrylsäure ist nach der Analyse des Blei- und Silbersalzes $C_{12}H_{22}O_{11}$. Ihre Entstehung aus der Jodpropionsäure erklärt sich durch:

$$4C_3H_5JO_2 + 3H^2O = C_{12}H_{22}O_{11} + 4HJ.$$

Ich erwähnte oben, dass das hydracrylsaure Blei und Silber schon bei verhältnissmässig niederer Temperatur zersetzt werden. Es entweichen hierbei saure Dämpfe, die nichts Anderes sind als *Acrylsäure*. Die Zersetzung geht nach der Gleichung vor sich:

$$C_{12}H_{22}O_{11} = 4C_3H_4O_2 + 3H^2O.$$

Daher habe ich der bei der Zersetzung der Jodpropionsäure auftretenden Säure den Namen Hydracrylsäure beigelegt.

Am einfachsten geht die Bildung der Acrylsäure vor sich, wenn man direct Jodpropionsäure nimmt, diese einige Zeit im Wasserbade mit Bleioxyd digerirt und filtrirt und das Filtrat durch Abdampfen concentrirt. Die concentrirte wässrige Lösung der Bleisalze wird dann in eine Retorte gegossen und aus einem Oelbade bei 150—200° destillirt. Es geht zuerst Wasser über; sowie die stark sauer riechenden Tropfen der Acrylsäure auftreten, wechselt man die Vorlage und fängt die überdestillirende Acrylsäure auf. Daraus wurde durch Neutralisiren mit kohlensaurem Blei, das für die Acrylsäure charakteristische Bleisalz [1]) dargestellt und analysirt.

---

1) Diese Beobachtung wurde von Herrn Dr. Claus im hiesigen Laboratorium gemacht und mir gütigst mitgetheilt. Ich konnte mich daher sehr

	Berechnet:		Gefunden:	
C_3	36	20,6	20,0	
H_3	3	1,7	2,3	
Pb	103,5	59,3		59,0
O_2	32	18,4		
	174,5	100,0		

Die Entstehung der Acrylsäure aus Jodpropionsäure erfolgt einfach nach dem Schema:

$$C^3H^5JO^2 - HJ = C^3H^4O^2.$$

Man kann daher durch eine Reihe sehr einfacher Versuche die Glycerinsäure schliesslich in Acrylsäure umwandeln. Diese beiden Säuren stehen in einer innigen Beziehung zu einander, die sich am besten durch ihre typische Formeln ausdrücken lässt. Die Reaction läuft ganz parallel der Umwandlung des Glycerins in Allylalkohol. In beiden Fällen wird ein dreiatomiges Radical in das gleichzusammengesetzte einatomige übergeführt, wie sich dieses aus folgenden Formeln ergiebt:

$$\left.\begin{matrix} C^3H^{5'''} \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_3 \qquad \left.\begin{matrix} C^3H^3O''' \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_3$$

Glycerin. Glycerinsäure.

$$\left.\begin{matrix} C^3H^{5'} \\ H \end{matrix}\right\} O \qquad \left.\begin{matrix} C^3H^3O' \\ H \end{matrix}\right\} O.$$

Allylalkohol. Acrylsäure.

Göttingen, 19. März 1862.

W. *Heintz.* **Ueber dem Ammoniaktypus angehörige organische Säuren.**

(Pogg. Ann. CXV, 165.)

„Die stickstoffhaltigen organischen Säuren, in denen der Stickstoff sich nicht in Form eines Sauerstoff enthaltenden Radicals befindet, hat man bis jetzt ziemlich allgemein dem Ammoniumoxyd-

---

schnell von der Bildung der Acrylsäure überzeugen und von der vollkommenen Identität der aus Glycerinsäure und der aus Acroleïn dargestellten Acrylsäure. Für diese wichtige Unterstützung bin ich Herrn Dr. Claus zu grossem Dank verpflichtet.

hydrattypus entsprechend zusammengesetzt angesehen. Die Ansicht, dass dem Ammoniaktypus angehörige Substanzen auch Säuren sein können, hat dagegen noch wenig Glauben gefunden. Herr Heintz hat es sich zur Aufgabe gemacht, den Beweis zu führen, dass diese Ansicht dennoch gerechtfertigt ist.

Schon bei einer früheren Gelegenheit hat Herr Heintz die Meinung zu begründen versucht, dass das Glycocoll und natürlich auch seine Homologen, das Alanin, Leucin u. s. w., obgleich sie Verbindungen mit Basen bilden können, dem Ammoniaktypus anzureihende Körper sind, eine Ansicht, die bis jetzt nur von wenigen Chemikern getheilt wird.

Neuerdings sind aber durch Herrn Heintz Thatsachen ermittelt, welche dieselbe in einer Weise feststellen, dass an der Existenz dem Ammoniaktypus zuzuzählender Säuren nicht mehr gezweifelt werden kann. Er hat nämlich zwei entschieden saure Körper dargestellt, die sich in ihrer Zusammensetzung zu dem Glycocoll so verhalten, wie das Diaethylamin und Triaethylamin zu dem Aethylamin. Diese Körper sind nämlich Ammoniake, in denen zwei oder drei Atome Wasserstoff durch zwei oder drei Atome desjenigen Radicals ersetzt sind, welches in dem Glycocoll an Stelle eines Atoms Wasserstoff des Ammoniaktypus getreten ist.

Die empirischen Formeln dieser Körper sind $C_4H_7NO_4$ und $C_6H_9NO_6$, und die rationellen

$$N\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_2H_2O\\H\end{matrix}\right\}O\\\left.\begin{matrix}C_2H_2O\\H\end{matrix}\right\}O\\H\end{matrix}\right. \quad \text{und}$$

$$N\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_2H_2O\\H\end{matrix}\right\}O\\\left.\begin{matrix}C_2H_2O\\H\end{matrix}\right\}O\\\left.\begin{matrix}C_2H_2O\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right..$$

Tritt das Glycocoll als Säure auf, so ist es einbasisch, weil es nur ein Atom des typischen Radicals $\left.\begin{matrix}C_2H_2O\\H\end{matrix}\right\}O$ enthält. In diesen neuen Körpern finden sich dagegen zwei und drei Atome dessel-

ben. Sie sind daher zwei- und dreibasisch, wie aus den mit ihnen angestellten Versuchen geschlossen werden kann.

Herr Heintz nennt diese Körper Diglycolamidsäure und Triglycolamidsäure, weil sie zwei- und dreimal das Radical Glycolyl enthalten, weil sie wahre Säuren sind, und doch nicht, wie die Aminsäuren, dem Ammoniumoxydhydrattypus, sondern wie die Amide (Acetamid etc.) dem Ammoniaktypus angehören.

Als eine Folgerung aus den Resultaten dieser Untersuchung ergiebt sich auch eine einfache Deutung der Natur einer schon längst bekannten Säure, die man bisher meist für eine Aminsäure gehalten hat, der Hippursäure. Auch sie ist ein Ammoniak, worin ein Atom Wassertoff durch das Radical $\left.\begin{matrix}C_2H_2O\\H\end{matrix}\right\}O$, ein zweites durch Benzoyl vertreten ist. Die Formel derselben ist also

$$N\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_2H_2O\\H\end{matrix}\right\}O\\C_7H_5O\\H\end{matrix}\right.$$

Alle chemischen Eigenschaften der Hippursäure lassen sich auf diese Formel leicht zurückführen.

Die beiden Körper, aus deren Constitution die in den bisherigen enthaltenen Folgerungen gezogen werden können, entstehen bei der Einwirkung des wässrigen Ammoniaks auf Monochloressigsäure in der Kochhitze. Nebenbei bildet sich auch etwas Glycolsäure und, wie es scheint, auch eine geringe Menge von Glycocoll. Folgende Gleichungen stellen die Bildungsweise dieser Körper dar:

$$\text{I. } C_2H_3ClO_2 + NH_3 + H_2O = C_2H_4O_3 + (NH_4)Cl.$$

$$\text{II. } C_2H_3ClO_2 + 2NH_3 = C_2H_5NO_2 + (NH_4)Cl.$$

$$\text{III. } 2(C_2H_3ClO_2) + 3NH_3 = C_4H_7NO_4 + 2(NH_4)Cl.$$

$$\text{IV. } 3(C_2H_3ClO_2) + 4NH_3 = C_6H_9NO_6 + 3(NH_4)Cl.$$

Die Scheidung dieser Körper beruht auf dem Umstande, dass die triglycolamidsaure Kalkerde in kochendem Wasser sehr schwer, die diglycolamid- und glycolsaure leicht löslich sind, dass letztere in kaltem Wasser sehr schwer löslich ist, die diglycolamidsaure Kalkerde aber nicht, und dass endlich das diglycolamidsaure Kupferoxyd sehr schwer löslich ist.

Die Krystalle der Triglycolamidsäure sind kleine farblose, wasserklare, in Wasser sehr schwer lösliche Prismen, die kein Krystallwasser enthalten, in der Hitze stark verknistern, sich bräunen und schwärzen unter Entwicklung des Geruchs, den stickstoffhaltige Körper in der Hitze auszustossen pflegen. Ihre Lösung in wässrigem Ammoniak giebt mit Chlorbarium einen krystallinischen, in Wasser schwer löslichen Niederschlag.

Von dieser Säure hat Herr Heintz das zweibasische Barytsalz dargestellt, das aus rhombischen Prismen mit Winkeln von 73° 30′ und 106° 30′ besteht. Seine Zusammensetzung ist durch die Formel $C_6H_7Ba_2NO_6$ oder

$$N\begin{cases} \left.\begin{matrix} C_2H_2O \\ Ba \end{matrix}\right\} O \\ \left.\begin{matrix} C_2H_2O \\ Ba \end{matrix}\right\} O \\ \left.\begin{matrix} C_2H_2O \\ H \end{matrix}\right\} O \end{cases}$$

ausdrückbar. Die Krystalle enthalten aber noch 7,5 bis 7,6 Proc. Wasser. Ihre empirische Formel ist daher $2(C_6H_7Ba_2NO_6)+3H_2O$.

In einem Silbersalz fand Herr Heintz 60,25 Proc. Silber. Ein Silbersalz von der Formel $C_6H_6Ag_3NO_6$ enthält 63,28 Proc. Silber, während das zweibasische, dem erwähnten Barytsalz entsprechende, 53,33 Proc. Silber enthalten würde. Dass bei Darstellung dieses Salzes nicht die reine dreibasische Verbindung entstand, erklärt sich daraus, dass ein sauer reagirendes Ammoniaksalz zur Gewinnung desselben gedient hatte. Daraus aber, dass unter diesen Umständen eine so silberreiche Verbindung erhalten wurde, folgt, dass die Triglycolamidsäure basischere Salze zu bilden im Stande ist, als das erwähnte Barytsalz. Kaum möchte es noch zweifelhaft sein, dass sie dreibasisch sei. Herr Heintz behält sich vor, diess vollkommen festzustellen, sobald ihm mehr von diesem Körper zu Gebote stehen wird.

Die Diglycolamidsäure bildet grössere, deutlich ausgebildete, wasserklare Krystalle, die kein Krystallwasser enthalten, in der Wärme schmelzen, unter Blasenwerfen sich bräunen, indem sie den Geruch durch Hitze sich zersetzender stickstoffhaltiger Körper ent-

wickeln. In Wasser sind sie leichter löslich als Triglycolamidsäure, schwerer als Glycocoll.

Das Kupfersalz dieser Säure ist tief blau gefärbt, enthält Krystallwasser und ist der empirischen Formel $C_4H_5Cu_2NO_4 + 2H_2O$ oder der rationellen

$$N\begin{cases}\left.\begin{matrix}C_2H_2O\\ \quad Cu\end{matrix}\right\}O\\ \left.\begin{matrix}C_2H_2O\\ \quad Cu\end{matrix}\right\}O + 2\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\\ H\end{cases}$$

gemäss zusammengesetzt. Das Krystallwasser wird bei 100 bis 110° C. und selbst bei 140 bis 150° C. nur langsam, aber schliesslich doch vollständig ausgetrieben. Dabei schmilzt die Verbindung nicht und behält ihre blaue Farbe."

Bemerkungen zu der vorstehenden Abhandlung von Privatdocent *Erlenmeyer*.

Dass Heintz das Glycocoll dem Ammoniaktypus unterordnet, ist mir auffallend. Nach typischer Betrachtungsweise sind die drei Wasserstoffatome im Ammoniak untereinander gleichwerthig; es ist einerlei, welcher von ihnen durch einen anderen Körper ersetzt wird. Die entstehenden Verbindungen sind in allen drei Fällen identisch. (Freilich ist diess erst zu beweisen.)

Da aber die Betrachtung diese Voraussetzung einschliesst, so kann man die Betrachtungsweise auch nur in diesem Sinne adoptiren, und ich weiss nicht, ob Heintz dazu geneigt ist.

Wenn sich bei der Wirkung von wässrigem Ammoniak auf Monochloressigsäure Glycolsäure bildet, so wirkt in diesem Falle nicht Ammoniak, sondern Ammoniumoxydhydrat NH_4HO in demselben Sinne wie Kalihydrat KHO. Dass Glycocoll gebildet wird, ist ganz natürlich und schon von Cahours[1]) nachgewiesen. Hierbei wirkt das Ammoniak als solches als NH_3 oder als NH_2H, an die Stelle des Chlors tritt NH_2 ein. Wenn nun weiter das Glyco-

---

1) Ann. Chem. Pharm. CVII. 147.

coll auf Monochloressigsäure wirkt, so kann es geschehen, dass der Wasserstoff des Amids nach einander sich mit Chlor verbindet und die Gruppe, welche mit dem Chlor verbunden war, an die Stelle des Wasserstoffs tritt. Durch das Austreten von Chlor ist diese Gruppe zu einem einaffinen Radical geworden und kann desshalb für Ein Wasserstoffatom eintreten. Dass die neuen Verbindungen den Charakter von Säuren haben, beweist, dass in der topographischen Lage der Bestandtheile der Radicale keine Aenderung eingetreten ist.

Ich will zugeben, dass bei dieser Reaction der Ueberschuss von Ammoniak unterstützend wirkt, aber ich bin überzeugt, dass Glycocoll ohne Ammoniak auf Monochloressigsäure in demselben Sinne wirkt unter Bildung von Salzsäure. Es ist keine Frage, dass man die Formeln dieser Verbindungen so schreiben kann, dass der Stickstoff den Stammhalter der Verbindungen darstellt, dass man sie sich entstanden denkt durch Eintreten von Radicalen an die Stelle von Wasserstoff im Ammoniak, aber man darf dann, wie ich glaube, die Formeln nicht im typischen Sinne verstehen, nach welchem alle drei Wasserstoffatome gleichen Charakter haben.

Ich glaube, wir können jetzt schon mit ziemlicher Sicherheit behaupten, dass verschiedene stofflich identische Atome in einem Molecül niemals, weder in der Verbindung selbst, noch auch bei Zersetzungen äusseren Einwirkungen gegenüber absolut identisch functioniren. So scheint z. B. bei Substitutionen einaffiner Elementaratome oder Radicale durch ebenfalls einaffine Substituentien immer Eins nach dem Andern, niemals zwei oder mehrere zu gleicher Zeit losgelöst und ersetzt zu werden, wenn auch in vielen Fällen das Endresultat für das letztere Verhältniss zu sprechen scheint. Diese stufenweise Wirkung ist aber ohne Zweifel wesentlich bedingt durch die topographische Vertheilung der Atome oder Radicale in der Verbindung, welche durch Substitution verändert wird. Und die entstehenden neuen Verbindungen werden Verschiedenheiten zeigen, je nachdem ein bestimmtes Substituens diesen oder einen andern Platz eingenommen hat. Ich glaube z. B. nicht, dass man ein und dieselbe Verbindung erhält, wenn man einerseits Leucin auf Monochloressigsäure, und andererseits Glycin

auf Monochlor- oder -bromcapronsäure einwirken lässt Nach der typischen Betrachtungsweise, welche auch Heintz adoptirt hat. müssten aber beide Producte nicht allein durch dieselbe Formel

$$N \left\{ \begin{matrix} \left.\begin{matrix} C_2H_2O \\ H \end{matrix}\right\} O \\ \left.\begin{matrix} C_6H_{10}O \\ H \end{matrix}\right\} O \\ H \end{matrix} \right.$$

ausgedrückt werden können, sondern sie müssten auch in der That identisch sein, da man von typischem Standpunkt a priori keine Verschiedenheit in Zusammensetzung und Eigenschaften erwartet, wenn zwei resp. gleiche Radicale, aber in verschiedener Folge als Wasserstoffvertreter im Ammoniaktypus erscheinen.

Ueber eine neue Säure aus dem Milchzucker.

Von *L. Barth* und *H. Hlasiwetz.*[1])

(Vorgelegt in der Sitzung vom 3. Januar 1862.)

In einer vorläufigen Notiz hat der Eine von uns über die Existenz einer bisher noch nicht bekannten Säure aus dem Milchzucker berichtet. [2])

Wir haben seitdem einige Beziehungen derselben und ihre Formel ermittelt, die sich aus den Analysen der Salze des Ammoniums, Natriums, Calciums und Cadmiums, welche gut und leicht krystallisirt zu erhalten sind, ableiten liess.

Sie steht im Einklang mit den Analysen der freien Säure, die, wenn sie vollkommen rein ist, gleichfalls krystallisirt.

Wir beschreiben zuvor nochmals das Verfahren der Darstellung der Säure, wie es anfangs ausgeführt wurde.

Es wurden je 30 Gramme Milchzucker mit 60 Grammen Brom (1 : 4 Aeq.) und $^1/_2$ Liter Wasser in Champagnerflaschen gebracht,

---

1) Als Separatabdruck aus den Sitzungsberichten der Wiener Akademie von den Verfassern mitgetheilt.

2) Diese Zeitschr. IV. 520.

diese mit einem Kautschukstöpsel und Drahtverband verschlossen und dann in kochendem Wasser so lange erhalten, bis das Brom verschwunden und alles zu einer schwach gelblichen Flüssigkeit geworden war; manchmal war dieselbe völlig farblos. — Hierzu genügten in der Regel 5—6 Stunden.

Bei vorsichtigem Oeffnen der Flaschen entwich mit Heftigkeit kohlensaures Gas, und man nahm einen chloroformähnlichen Geruch wahr, bemerkte auch wohl, wenn in zugeschmolzenen Röhren operirt worden war, öfters die Bildung öliger Tropfen, einer gebromten ätherartigen Verbindung, die am Boden lagen.

In die etwas verdünnte Flüssigkeit wurde dann feuchtes Silberoxyd eingetragen, bis die saure Reaction verschwunden war. Die auf ein Filter gebrachte breiige Masse wurde mit heissem Wasser ausgewaschen und das Filtrat, welches sich bald durch etwas reducirtes Silber färbt, mit Schwefelwasserstoff ausgefällt. [1])

Die entsilberte filtrirte Flüssigkeit wurde in gelinder Wärme bis auf ein kleines Volumen eingedunstet und hierauf mit Weingeist so lange versetzt, als sie sich noch trübte. Dadurch wird eine gewisse Menge Kalk entfernt, welcher sich im käuflichen Milchzucker immer findet und der leicht die übrigen Präparate verunreinigt.

Nach dem Filtriren, Abdestilliren des Weingeistes, Verdünnen und Verflüchtigen der letzten Antheile Weingeist durch Kochen, wurde die heisse Flüssigkeit mit kohlensaurem Cadmiumoxyd bis zum Aufhören des Brausens abgesättigt.

Die Flüssigkeit behält eine schwach saure Reaction. — Aus der mit Thierkohle entfärbten Lösung krystallisirt ziemlich schnell die Cadmiumverbindung in kleinen, zunächst meist krümelig verwachsenen Drusen.

Die Mutterlaugen liefern noch mehr des Salzes, das aus verdünnten Lösungen und bei langsamem Krystallisiren in schöneren und grösseren Formen erhalten wird.

1) Wir haben, da wir in der Lage waren, über genügende Mengen Silberoxyd verfügen zu können, fast immer die Zersetzung der gebromten Substanz in dieser Weise ausgeführt, überzeugten uns jedoch, dass man auch Bleioxyd dazu benützen kann.

Es löst sich in kaltem Wasser sehr wenig und bedarf grosser Mengen siedendes zur völligen Lösung.

Um daraus die Säure durch Schwefelwasserstoff abzuscheiden, ist es nicht gerade nöthig, es mit der erforderlichen grossen Wassermenge zu lösen; die Zersetzung und Lösung erfolgt bald und vollständig, wenn man in einen dünnen Brei des Salzes, den man in einem Kolben im Kochen erhält, Schwefelwasserstoff leitet.

Die allmälig frei werdende Säure löst dann den Rest des Salzes leicht auf.

Die vom Schwefelcadmium abfiltrirte Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade eingedampft.

Ist sie bis zu einem dünnen Syrup concentrirt, so fangen nach einigen Tagen sich Gruppen von Krystallen zu bilden an, und allmälig erstarrt das Ganze zu weicher Krystallmasse, die, unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet, zerreiblich wird. Sie ist in hohem Grade hygroskopisch.

Die so erhaltene Säure hat folgende Eigenschaften: Sie ist von stark saurem, angenehmen Geschmack, der aber beim Verdünnen mit Wasser sehr abnimmt. Sie löst sich auch in Alkohol beim Erwärmen; eine solche Lösung wird durch Aether flockig gefällt.

Im Wasserbade schmelzen die Krystalle zu einem Syrup, der, dieser Temperatur lange ausgesetzt, sich etwas färbt. Auf Platin erhitzt, verbrennen sie mit dem Geruche des Zuckers unter Bildung einer aufgeblähten Kohle ohne Rückstand.

Die mit Ammoniak neutralisirte und mit salpetersaurem Silberoxyd versetzte Lösung liefert beim Erhitzen einen Silberspiegel. Sie reducirt eine alkalische Kupferoxydlösung beim Erwärmen.

Die Lösung der Säure wird nicht gefällt durch Bleizucker, Bleiessig, salpetersaures Quecksilberoxyd, Aetzbaryt, Kalkwasser. Bleizuckerlösung, die mit Ammoniak versetzt ist, fällt sie vollständig als dicken weissen Niederschlag.

Sie löst, ähnlich der Weinsäure, den Niederschlag von Kupferoxydhydrat leicht auf.

Eisenchlorid lässt sie unverändert.

Sie dreht die Polarisationsebene. Bei 11,137 Procentgehalt der



Lösung und 72 Millim. Länge der Flüssigkeitssäule beobachteten wir eine Ablenkung von 2° nach links.

Die Analysen der 24 Stunden im Wasserbade getrockneten Substanz gaben Zahlen, aus denen sich die Formel $C_6H_{10}O_6$ ableiten lässt. Zu jeder Analyse diente Substanz von anderer Bereitung.

	Kohlenstoff.	Wasserstoff
Gefunden als Mittel von 4 Analysen	40,37	5,85
Die Formel $C_6 H_{10} O_6$ verlangt	40,45	5,61

Zwölf Stunden lang getrocknete Substanz gab C 38,20 und H 6,02, ein Betrag, welcher der Formel $C_6H_{10}O_6 + {}^1/_2H_2O$ entspricht. Die Substanz war dieselbe, welche nach 24stündigem Trocknen die Zahlen 40,62 C und 5,90 H gegeben hatte.

Durch das Trocknen der über Schwefelsäure unter der Luftpumpe gestandenen Substanz waren 13,90 Proc. Wasser entwichen, was ziemlich $1^1/_2$ Aeq. H_2O entspricht. Berechnet 13,19 Proc.

Ammoniaksalz. Die freie Säure wurde mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt und die Flüssigkeit gekocht, bis der Ammoniakgeruch ganz verschwunden war. Aus der mit Kohle entfärbten eingedampften, dicklich gewordenen Lauge krystallisirte nach einigen Tagen das Salz. Wiederholtes Umkrystallisiren liefert es vollkommen rein. Es erscheint bei genügender Menge Substanz in grossen, 4—5 Millim. breiten glashellen, dicken soliden Krystallen des monoklinometrischen Systems. Leicht löslich in Wasser, kaum in Weingeist.

Es enthält Krystallwasser, welches bei 100° nicht völlig fortgeht. Die Bestimmungen desselben, sowie die des Krystallwassers der übrigen Salze sind schwierig genau auszuführen, weil es erst bei Temperaturen entweicht, bei denen die Salze der Zersetzung nahe sind. Noch bevor es völlig entwichen ist, bräunen sie sich, und bald darauf empfindet man schon einen schwachen Geruch nach erhitztem Zucker.

Die Analysen des lufttrockenen Salzes führten zu der Formel:

$$C_6 (H_9 NH_4) O_6 + H_2O$$

	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Stickstoff.
Gefunden als Mittel von 4 Analysen	33,69	7,37	6,64
Die Formel $C_6 (H_9 NH_4) O_6 + H_2O$ verlangt	33,80	7,03	6,52

Bei 100° C. liessen sich durch langes Trocknen nur 3,68 Proc. Wasser entfernen, was ziemlich genau $^1/_2 H_2O$ entspricht. Berechnet 4,05.

Bei 120° getrocknetes Salz, welches sich aber dabei ein wenig gefärbt hatte, gab 8,74 Proc., entsprechend H_2O, wofür sich 8,44 Proc. berechnet.

Kalisalz. Wegen seiner grossen Löslichkeit war dieses Salz nicht krystallisirt zu erhalten. Es fällt als klumpiger backender Niederschlag, wenn man eine alkoholische Lösung der Säure mit alkoholischer Kalilösung versetzt Seine klebenden Eigenschaften lassen ein völliges Auswaschen nicht zu, und dieser Uebelstand machte die Analysen unbrauchbar. — Bei 100° getrocknet wird es spröde und zerreiblich.

Natronsalz. Es krystallisirt ziemlich leicht aus einer mit kohlensaurem Natron neutralisirten Lösung der Säure und bildet büschelförmig verwachsene farblose Prismen.

Bei 100° getrocknet gab es Zahlen, aus denen sich die Formel $C_6(H_9Na)O_6 + H_2O$ berechnet.

	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Natrium.
Gefunden	33,41	5,35	10,32 u. 10,27
Berechnet	33,03	5,05	10,55

Die lufttrockene Substanz enthält 3 H_2O, von denen 2 unter Verwitterung bei 100° entweichen

Berechnet	Gefunden
14,17	14,45

Kalksalz. Trägt man in eine siedende Lösung der rohen Säure kohlensauren Kalk bis zum Aufhören des Brausens, so behält die Flüssigkeit eine schwach saure Reaction.

Das sich bildende Salz ist übrigens identisch mit dem, welches man durch völliges Absättigen der Säurelösung mit Kalkmilch erhält.

Eine Lösung reiner Säure wird durch kohlensauren Kalk völlig neutral. Es krystallisirt das Salz aus der mit Kohle entfärbten Lösung in harten, oft zu Rinden verwachsenen Krystallen, die fest an der Glaswand sitzen und einen faden Geschmack haben. Durch Umkrystallisiren und aus verdünnteren Lösungen erhält man es

in schönen, ziemlich grossen, glänzenden, völlig farblosen, dicken Tafeln.

Zur Analyse dienten Substanzen verschiedener Bereitung.

a) Lufttrocken.

	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Calcium.
Gefunden als Mittel von 7 Analysen	27,69	6,41	7,77
Berechnet für die Formel $C_6(H_9Ca)O_6+3^1/_2H_2O$	27,69	6,15	7,69

Durch Trocknen im Wasserbade lassen sich $2H_2O$ austreiben.

b) Bei 100° getrocknet. $C_6(H_9Ca)O_6 + 1^1/_2H_2O$.

	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Calcium.
Gefunden als Mittel von 4 Analysen	31,79	5,65	8,65
Berechnet für die Formel: $C_6(H_9Ca)O_6+1^1/_2H_2O$	32,14	5,35	8,92

b) Bei 140° getrocknet. $C_6(H_9Ca)O_6$.

	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Calcium.
Gefunden als Mittel aus 2 Analysen	35,63	5,11	10,31
Berechnet für die Formel $C_6(H_9Ca)O_6$	36,54	4,57	10,15

Von mehreren Bereitungen des Kalksalzes aus roher Säure war uns zuletzt eine stark gefärbte syrupartige Mutterlauge geblieben, aus der wir nach angemessener Reinigung (indem wir mit Bleizucker den färbenden Antheil ausfällten, die filtrirte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff behandelten, eindampften, dann mit Weingeist fällten und die zähe Kalksalzmasse wieder in Wasser lösten, mit Thierkohle entfärbten und zum Krystallisiren brachten) ein Kalksalz mit anderem Wassergehalt erhielten.

Kleine, die Flüssigkeit breiig erfüllende Kryställchen, die mit kaltem Wasser abgewaschen wurden. Lufttrocken analysirt gaben sie:

Die Formel $2(C_6(H_9Ca)O_6) + 3^1/_2H_2O$ verlangt:

	Berechnet.	Gefunden.
C	31,51	31,39
H	5,47	5,66
Ca	8,78	8,81

Barytsalz. Mit ätzendem oder kohlensaurem Baryt abgesättigte Lösung der Säure trocknet gummiartig ein.

Das *Strontiansalz* gleicht dem Barytsalz

Cadmiumsalz. Von seiner Bereitung ist schon die Rede gewesen. Je nach der Concentration der Lösung krystallisirt das Salz mit verschiedenem Wassergehalt.

Heiss gesättigte Lösungen liefern schon während des Auskühlens kleine, zu krümeligen Aggregaten verwachsene Krystalle, die man unter dem Mikroskop als monoklinometrische Nadeln erkennt, welche durch Vorwalten des Klinopinakoids breitgedrückt erscheinen.

Die Mutterlaugen von diesen, die langsam verdunsten, oder überhaupt verdünnte, freiwillig abdunstende Lösungen geben schöne ausgebildete glänzende Krystalle desselben Systems, meistens büschelförmig verwachsen.

Das erstere Salz hält $1\frac{1}{2}$, das letztere $3H_2\Theta$. Beide sind in kaltem Wasser sehr wenig löslich; das erstere bedarf auch grosser Mengen siedenden Wassers, um völlig gelöst zu werden; etwas leichter löst sich das zweite.

Das Krystallwasser entweicht vollständig erst, wenn die Temperatur des Bades, in dem sich das Salz in einer U-förmigen Röhre befindet, durch die ein Luftstrom streicht, 150° erreicht hat. Es färbt sich dabei etwas.

Alle Analysen beziehen sich auf die Salze verschiedener Bereitung. [1])

a) Salz mit $1\frac{1}{2}$ $H_2\Theta$. Lufttrocken.

	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Cadmium.
Gefunden als Mittel aus 6 Analysen	27,49	4,89	21,36
Berechnet für die Formel $\mathrm{C}_6(H_9Cd)\Theta_6+1\frac{1}{2}H_2\Theta$	27,69	4,61	21,53

1) Die Cadmium-Bestimmungen, durch Fällen der Salzlösung mit kohlensaurem Alkali und Glühen des Niederschlags ausgeführt, geben sehr unsichere, wegen des unvermeidlichen Verflüchtigens von Spuren Cadmium beim Glühen der auf dem Filter bleibenden kleinen Mengen meistens zu kleine Cadmiumgehalte. Besser und übereinstimmender wurden die Resultate durch Uebergiessen des Salzes mit rauchender Salpetersäure in einer Platinschale, Abdunsten im Wasserbade und Wiederholen dieser Operation, bis die organische Substanz ganz zerstört ist. Die eingetrocknete Salzmasse wird vorsichtig erhitzt und endlich das hinterbleibende Oxyd stark und anhaltend geglüht.

Der Trockenverlust bei 140° betrug 10,12 Proc.

Für $1\frac{1}{2}H_2O$ berechnen sich 10,38 Proc.

b) Salz mit $3H_2O$. Lufttrocken.

	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Cadmium.
Gefunden als Mittel aus 4 Analysen	24,77	5,50	19,25
Berechnet für die Formel $C_6(H_9Cd)O_6+3H_2O$	25,08	5,22	19,60

Das Salz ist ebensowenig zu entwässern wie das vorige, ohne dass es sich dabei etwas färbt.

Bei 140° verlor es in zwei Versuchen 20,95 und 20,10 Proc. Wasser, für $3H_2O$ verlangt die Rechnung 18,81 Proc.

Dieses getrocknete Salz gab ferner C 30,20, H 4,12.

Für $C_6(H_9Cd)O_6$ berechnet sich C 30,90, H 3,90.

Kupfersalz. Kohlensaures Kupferoxyd wird von der Säure zu einer smaragdgrünen Flüssigkeit gelöst, die zu dunkelgrünen durchsichtigen Schichten eintrocknet.

Bleisalz. Es ist schon erwähnt, dass nur eine mit Ammoniak versetzte Lösung von Bleizucker die Lösung der Säure völlig fällt.

Der voluminöse weisse Niederschlag wird beim Stehen unter der Flüssigkeit etwas dichter.

Es ist ein sehr basisches Salz, das der Analyse nach der Formel $C_6(H_9Pb)O_6 + 2Pb_2O + \frac{1}{2}H_2O$ am nächsten kommt.

	Berechnet.	Gefunden.
C	9,82	9,16
H	1,35	1,13
Pb_2O	70,30	71,37

Silbersalz. Eine sehr concentrirte Lösung des Kalisalzes gab mit ebenso concentrirter Lösung von Silbersalpeter einen amorphen gelatinösen Niederschlag, der am Licht schnell braun wird. Er löst sich in Wasser und war nicht rein und unzersetzt für die Analyse herzustellen.

Wir haben, das Bleisalz ausgenommen, keine anderen Salze als mit 1 Aeq. Basis erhalten, trotzdem wir alle Verfahrungsweisen versuchten, nach denen man sonst mehrbasische Salze zu er-

halten pflegt. Die Frage über die Basicität der Säure können wir daher vorläufig nicht erledigen.

Es ist wenig wahrscheinlich, dass eine Säure von so hohem Sauerstoffgehalt und dieser Entstehungsweise einbasisch sein sollte; allein anderntheils hat man Beispiele genug, die zeigen, dass sich dieses Verhältniss durch die darstellbaren Salze allein nicht immer feststellen lässt. — Bei der Glycerinsäure, Weinsäure, Aepfelsäure, Citronensäure ist man im gleichen Falle.

Die wenigen Zersetzungsproducte, die wir erhalten haben, deuten inzwischen auf eine mehrbasische Säure.

Mit Salpetersäure vorsichtig oxydirt, erhält man vornehmlich Schleimsäure. Die Weinsäure, die sich wahrscheinlich hierbei auch bildet, entging unseren Nachsuchungen, weil wir keine grosse Menge Substanz zu dem Versuche übrig hatten.

Unter den Producten der Behandlung der Säure mit schmelzendem Kali fand man Essigsäure und Oxalsäure.

Reductionsversuche mit Jodwasserstoff, sowie mit Natriumamalgam, waren ohne Erfolg.

Phosphorsuperchlorid mit dem Kalisalz (3 Theile : 1 Theil) innig gemischt und in einer Retorte erhitzt, verflüssigte sich unter starker Salzsäureentwicklung, und es destillirte eine Flüssigkeit, die jedoch fast nur aus Phosphoroxydchlorid bestand. Der Rückstand in der Retorte war braun und kohlig.

Die untersuchte Säure hat dieselbe empirische Formel wie die Diglycolaethylensäure von Wurtz. Wir möchten daher vorläufig, und in Ermangelung eines passenderen Namens, sie „Isodiglycolaethylensäure" zu nennen vorschlagen.

Ihre Beziehung zum Milchzucker scheint einfach ausgedrückt durch:

$$\underset{\text{Milchzucker.}}{C_6H_{10}O_5 \cdot H_2O} + O = \underset{\text{Neue Säure.}}{C_6H_{10}O_6} + H_2O.$$

Allein ihre Entstehung in Folge einer vorausgegangenen Bromirung des Milchzuckers bietet keine Analogie mit jener der Weinsäure oder Aepfelsäure aus gebromter Bernsteinsäure oder der Glycolsäure aus Bromessigsäure u. s. w.

Sowenig es gelungen ist, das bromirte Product für die Analyse rein herzustellen (selbst unter der Luftpumpe verdampft, zersetzt sich die dicklich gewordene Masse unter Bräunung und fortwährender Bromwasserstoffentwickelung), so lässt sich doch aus der Formel der daraus entstehenden Säure schliessen, dass es nicht ein Bromsubstitutionsproduct im gewöhnlichen Sinne sein konnte.

In der That entspricht einer Substitutionsgleichung:

$$C_6H_{10}O_5 + 4Br = C_6H_8Br_2O_5 + H_2Br_2$$

nicht entfernt die Menge des in der Flüssigkeit befindlichen Bromwasserstoffs. Wenn man dieselbe destillirt, so enthält das Destillat kaum Spuren dieser Säure; dem durch Behandlung mit Silberoxyd entstandenen Producte müsste, wenn der Vorgang wie sonst verliefe,

$$C_6H_8Br_2O_5 + Ag_2O = C_6H_8O_6 + Ag_2Br_2$$

die Formel $C_6H_8O_6$ zukommen, eine Formel, die die Analysen nicht zulassen.

Alle Thatsachen weisen vielmehr darauf hin, dass, wenn Brom auf Milchzucker einwirkt, dasselbe sich einfach zu den Elementen des Milchzuckers addirt ohne Bildung von Bromwasserstoff. Die auftretende Kohlensäure und das andere bromhaltige Zersetzungsproduct sind secundäre Erzeugnisse, die das überschüssige Brom aus dem ersten Product entstehen macht.

Man erinnert sich, dass auch Kekulé kürzlich einen interessanten Fall dieser Art beschrieben hat. [1])

Er fand, dass, wenn Brom auf Fumarsäure bei Gegenwart von Wasser einwirkt, das Brom nur additionell aufgenommen wird:

$$\underset{\text{Fumarsäure.}}{C_4H_4O_4} + Br_2 = \underset{\text{Bibrombernsteinsäure.}}{C_4H_4Br_2O_4}$$

Macht man diese Voraussetzung bei der Reaction zwischen Milchzucker und Brom, so hat man:

$$C_6H_{10}O_5 + Br_2 = C_6H_{10}O_5Br_2.$$

Dieses Product giebt dann mit Silberoxyd die Säure:

$$C_6H_{10}O_5Br_2 + Ag_2O = C_6H_{10}O_6 + Ag_2Br_2.$$

---

1) Bulletin acad. belge, 2, S. XI, Nr. 1, 12. — Im Auszuge: Diese Zeitschrift 1861, S. 257.

Dieses Schema verlangt auf 1 Aeq. Milchzucker blos 2 Aeq. Brom. Der Versuch zeigt, dass in der That diese Menge genügt. Wir haben in späteren Versuchen die Substanzen in diesen Verhältnissen auf einander wirken lassen; die Ausbeute an Säure ist dieselbe, die Menge der Kohlensäure viel kleiner, das bromhaltige Nebenproduct fehlte ganz. [1])

Wir haben ferner einmal 8 Aeq. Brom auf 1 Aeq. Milchzucker einwirken lassen. Die erhaltene Säure zeigte sich identisch mit der früheren, die Ausbeute war aber nicht gross, offenbar, weil der Ueberschuss des Broms nur zersetzend gewirkt hatte. [2])

Die Formel der Isodiglycolaethylensäure lässt einige Vermuthungen über ihr Verhältniss zu einigen anderen bekannten Säuren zu, die wir noch kurz berühren wollen. — Sie steht für's Erste zwischen dem Milchzucker und der Schleimsäure (oder Zuckersäure):

$C_6H_{10}O_5$ . . . . . . Milchzucker.
$C_6H_{10}O_6$ . . . . . . Neue Säure.
$C_6H_{10}O_7$ . . . . . . ?
$C_6H_{10}O_8$ . . . . . . Schleimsäure.

Sie oder die ihr isomere Diglycolaethylensäure ist wahrscheinlich homolog mit der Weinsäure:

$C_4H_6O_6$ . . . . Weinsäure.
$C_5H_8O_6$ . . . . ?
$C_6H_{10}O_6$

Construirt man eine Reihe mit steigendem Wasserstoffgehalt, so ergäbe sich eine Beziehung zur Aconitsäure:

$C_6H_6O_6$ . . . . Aconitsäure.
$C_6H_8O_6$ . . . . ?
$C_6H_{10}O_6$ . . . . Neue Säure

---

1) Das Cadmiumsalz der so bereiteten Säure enthielt:

		Berechnet
C	27,73	27,69
H	4,92	4,61
Cd	20,84	21,58

2) Das aus der Säure dargestellte Cadmiumsalz gab:
C 27,78, H 4,83.

Von der Mannitsäure von Gorup's ($C_6H_{12}O_7$) differirt sie um H_2O.

Endlich wäre vielleicht $C_6H_{10}O_6 - H_2 + O = C_6H_8O_7$
Citronsäure.

Wir haben das beim Milchzucker befolgte Verfahren, ihn in eine Säure überzuführen, noch auf einige andere Substanzen von ähnlicher Zusammensetzung ausgedehnt.

Es fand sich, dass arabisches Gummi sich gerade so zur Gewinnung der neuen Säure eignet, wie der Milchzucker.

Die Reactionen alle verliefen genau so wie dort, und die erhaltene Säure erwies sich allen ihren Eigenschaften nach identisch mit der beschriebenen; nur das Drehungsvermögen war etwas abweichend.

Die Säure aus Gummi zeigte einen Ablenkungswinkel von 4° nach links bei 72 Millim. Länge der Flüssigkeitssäule und 9,48 Procentgehalt derselben.

Die freie Säure gab bei der Analyse:

0,3578 Grm. Subst. gaben 0,5285 Grm. Kohlensäure und 0,1834 Grm. Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	40,44	40,28
H	5,61	5,69

Lufttrockenes Cadmiumsalz gab:

0,300 Grm. Subst. gaben . . . . . . 0,2772 Grm. Kohlens. u. 0,146 Grm. Wasser.
0,3075 „ „ v. and. Bereitung 0,284 „ „ „ 0,151 „ „
0,460 „ „ gaben . . . . . . 0,100 „ Cadmiumoxyd.

$C_6(H_9Cd)O_6 + 3H_2O$			
C	25,08	25,20	25,18
H	5,22	5,40	5,67
Cd	19,50	19,02	—

Stärkemehl, mit Wasser und Brom erhitzt, giebt zwar eine Lösung, in welcher freies Brom nicht mehr enthalten ist; allein die weitere Behandlung lieferte weder eine krystallisirte Säure noch krystallisirbare Verbindungen der in kleiner Menge erhaltenen sauren Masse.

Cellulose (Baumwolle) wurde nur zum Theile gelöst und gab nur Spuren eines sauren Syrups.

Rohr- und Traubenzucker geben zu einer Bromwasserstoffbildung Veranlassung, in Folge deren die Flüssigkeit bald nach dem Verschwinden des Broms dunkelbraun wird und humusartige Producte sich bilden.

Glycerin scheint Resultate zu geben, die des Verfolgens werth sind. Wir behalten uns vor, darauf zurückzukommen.

Innsbruck, im December 1861.

Nachschrift.

Nachdem die vorliegende Abhandlung schon abgesendet war, kam uns die werthvolle Arbeit Kekulé's „über organische Säuren" (Ann. Chem. Pharm. Supplement, 1861, S. 338) [1] zu, worin er mittheilt, dass durch die Behandlung von Itaconsäure mit Brom zunächst ein bromhaltiger Körper entsteht, welcher identisch ist mit der Bibrombrenzweinsäure $C_5H_6Br_2O_4$.

Diese ihrestheils lieferte ihm je nach der Zersetzung mit Silberoxyd oder Natron entweder die Säure $C_5H_8O_6$, oder $C_5H_4O_4$ (Aconsäure).

Es schien uns nöthig, auch das Product der Bromirung des Milchzuckers in dieser Richtung noch zu untersuchen.

Wir fanden, dass, wenn man die Flüssigkeit, so wie sie nach der Einwirkung des Broms auf eine Milchzuckerlösung erhalten wird, mit Soda absättigt und dann kocht, sich, wie auch Kekulé bei der Bibrombrenzweinsäure beobachtet hat, nach einiger Zeit wieder saure Reaction einstellt.

Nachdem die Flüssigkeit nochmals neutralisirt und passend concentrirt war, schieden sich dann nach einigem Stehen gemengte Krystalle aus, die abgepresst wurden.

Die einen, prismatisch von Form, krystallisirten nach dem Auflösen bald wieder heraus, und konnten so von der unorgani-

---

1) Vgl. auch diese Zeitschr. IV. 613.

schen Bromverbindung der Mutterlaugen getrennt werden. Sie wurden dann noch mit Thierkohle gereinigt.

Die äussere Beschaffenheit und ihre Zusammensetzung liess sie leicht als identisch mit dem Natronsalz der Isodiglycolaethylensäure erkennen, welches wir oben beschrieben haben.

0,3105 Grm. Substanz (lufttrocken) verloren bei 100° 0,047 Grm. Wasser.
0,3578 „ „ „ „ „ „ 0,0518 „ „
0,306 „ „ bei 100° getrocknet gaben 0,0994 Grm. schwfls. Natron.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	14,17	14,39—14,47
Na	10,55	10,52.

Es geht somit aus diesem Versuche hervor, dass bei einigen bromirten Substanzen der Erfolg der Zersetzung derselbe ist, gleichgiltig, ob man diese mit stärkeren oder schwächeren Basen herbeiführt.

Lehrbuch der Chemie von Dr. Ferdinand Hiller. Mit 50 Originalzeichnungen in Holzschnitt. Leipzig. W. Engelmann. 1861. 60 Bogen in 3 Lieferungen.

Von dem bezeichneten Werke sind erst 2 Dritttheile erschienen, wenn wir trotzdem dasselbe jetzt schon einer Besprechung unterziehen, so geschieht diess, weil das genannte Werk sich von den gewöhnlichen Lehrbüchern wesentlich unterscheidet. Es fehlt im Augenblicke nicht an vortrefflichen Lehrbüchern der Chemie und ein neues könnte daher überflüssig erscheinen. In keinem der bisher erschienenen Lehrbücher aber finden wir beide Theile der Chemie gleichmässig dargestellt. Während die organische Chemie meist dem gegenwärtigen Standpunkte der Wissenschaft entsprechend abgehandelt wird, pflegt man die unorganische auf die bisher übliche Weise darzustellen. Das vorliegende Werk ist bemüht, beide Theile in gleicher Weise abzuhandeln und verdient daher eine besondere Berücksichtigung. Bekanntlich zerfällt das Studium der Chemie gegenwärtig in 2 Theile. Nachdem sich der Anfänger mit der unorganischen Chemie gründlich bekannt gemacht hat, geht er, meist nicht ohne eine gewisse Scheu, an den 2. Theil —

die organische Chemie. Hier muss er eifrig bemüht sein, alles bisher Erlernte möglichst zu vergessen, sich neue Formeln und neue Anschauungsweisen einzuprägen. Wie sehr Recht hatte daher ein berühmter Chemiker, als er vor einigen Jahren sagte: „es giebt zwei Chemien!“ — Bis jetzt fehlte es an einer Brücke, welche die beiden Chemien mit einander verbindet, und mit Freuden begrüssen wir daher das vorliegende Lehrbuch als das erste, welches die Chemie von einem einheitlichen Standpunkte abhandelt, als das erste, bei welchem sich der Anfänger nicht bewusst wird, dass er 2 Mal Chemie studiren muss. In wie weit übrigens es dem Verfasser gelungen ist, seine Aufgabe zu lösen, möge das Folgende zeigen.

Vor Allem muss hervorgehoben werden, dass der Verfasser in dem genannten Werk die atomistische Theorie gänzlich umgeht. Er rechnet weder mit Atomen noch Molekülen, sondern mit von allen Hypothesen freien „Mischungsgewichten.“

Er hebt die vielen Mängel der atomistischen Theorie hervor und verwirft auch die mit derselben eng verknüpfte elektro-chemische Theorie. Aber gerade die Elektrolyse der chemischen Verbindungen und die hierbei stattfindenden Wärmeerscheinungen führen ihn zu einer „thermoelektrischen Hypothese,“ welche die bestimmten chemischen Proportionen erklären soll. Diese Hypothese ist folgende: „wenn verschiedene Materien sich vereinigend berühren, so nehmen dieselben wegen ihrer verschiedenen thermischen Eigenschaften, indem eine bestimmte Wärmemenge in Electricität umgesetzt wird, eine bestimmte elektrische Spannung an und nur solche Quantitäten einer jeden der Materien, welche die dieser Spannung entsprechende Aenderung erlitten haben, können sich vereinigen.“ —

Die durch gleichviel Elektricität ausgeschiedenen Mengen der Elemente nennt der Verfasser elektrisch aequivalent und bezeichnet die hierdurch gefundenen relativen Gewichtsmengen derselben als Mischungsgewichte. Es sind dieses also die Verhältnisse, nach welchen die Körper ihrer Quantität nach bei chemischen Prozessen in Betracht kommen. Vermittelst seiner Hypothese ist der Verfasser auch im Stande die Thatsache zu erklären, dass

zusammengesetzte Körper, die einen gemeinschaftlichen Bestandtheil enthalten (z. B. Körper $A + B$ und $A + C$), sich nach allen Verhältnissen mit einander vereinigen können, wodurch Verbindungen von der Formel $p(A + B) + q(A + C)$ entstehen, wo p und q beliebige positive, ganze Zahlen sind. Durch ein paar einfache Rechnungen bekommt er Ausdrücke: $A + (nB + (1-n)C)$ wo $n < 1$ ist, d. h. die Körper B und C können sich allerdings in sehr verschiedenen Verhältnissen mit A vereinigen, aber die Summe ihrer Gewichtstheile muss in Bezug auf A stets ein elektrisches Aequivalent betragen.

Die Mischungsgewichte des Verfassers ergeben sich auf sehr einfache Weise. Unter Berücksichtigung des Volumverhältnisses der Bestandtheile bei der Elektrolyse der Salzsäure, des Wassers u. s. f. und des Volumverhältnisses nach welchem sich diese Körper bilden, erhält der Verfasser vom Mgt. (Mischungsgewicht) des Wasserstoffs (H) = 1 ausgehend, die Mgte. des Cl = 35,5, des O = 16 u. s. f. Man sieht des Verfassers Mgte. stimmen im Allgemeinen mit den sogenannten Gerhardt'schen Atomgewichten überein. Er theilt dem entsprechend auch die Elemente in monodige, di- und tri-odige ein, entsprechend der jetzt üblichen Bezeichnungsweise als 1-, 2- oder 3atomige, wobei erinnert werden soll, dass bei der Elektrolyse der Salzsäure auf 1 Mgt. des monodigen Chlors 1 Mgt. Wasserstoff und bei der Elektrolyse des Wassers auf 1 Mgt. des diodigen Sauerstoffs 2 Mgte. Wasserstoff abgeschieden werden. Der Verfasser bedauert merkwürdigerweise, dass das Ammoniak noch nicht auf sein elektrisches Verhalten geprüft sei, höchst wahrscheinlich würden dabei auf 1 Mgt. des triodigen Stickstoffs 3 Mgte. Wasserstoff auftreten, und doch beschreibt später der Verfasser beim Ammoniak die bekannte Zersetzung desselben durch den elektrischen Strom.

Da die bisher übliche Schreibweise der Formeln nichts zu wünschen übrig lässt, so behält sie der Verfasser bei, ohne aber dabei irgend welche Hypothese zu machen. Die Zeichen H, O bedeuten nur die Mgte., nach welchen die Elemente sich mit einander verbinden. — Es versteht sich daher von selbst, dass seine Formeln rein empirische sind. Bei Aufstellung derselben lässt er

nur das Gasvolumverhältniss der Bestandtheile. mit Berücksichtigung der thermo-elektrischen Hypothese maassgebend sein. Für die nicht flüchtigen Körper lässt er sich durch Analogie leiten. Die Gasvolumverhältnisse der Bestandtheile eines Körpers drückt der Verfasser durch folgendes „Condensationsgesetz“ aus: „Wenn sich Gase nach gleichem Volumen vereinigen, so tritt keine Condensation ein, wenn sich aber Gase nach ungleichem Volumen vereinigen, so findet Condensation, und zwar fast immer auf 2 Volume statt.“ — Man erstaunt nicht wenig, den Verfasser, der „hypothetische Erörterungen und rein theoretische Speculationen so viel als möglich zu vermeiden sucht“, hier auf dem völlig überwundenen Standpunkt der Condensationen stehen zu sehen. Von der Unzweckmässigkeit und völligen Nutzlosigkeit der „Condensationen“ sind alle Chemiker längst überzeugt. Wenn der Verfasser eine Hypothese doch machen muss, warum begnügt er sich nicht mit der einfachen Annahme, dass in Dampfgestalt alle Körper den Raum von 2 Vol. (H = 1 Vol) einnehmen? Wozu noch hypothetische Condensationen, welche die Sache nur verwickeln und sich nicht einmal streng durchführen lassen? — Eine natürliche Folge des „Condensationsgesetzes“ sind die Gasdichten der Elemente, die zum Theil nothwendig hypothetisch sind. So ist die „theoretische Gasdichte des Kohlenstoffs nothwendig = 12“ (H = 1), die des Siliciums = 28,4 u. s. f. und für die Verbindungen wird die theoretische Gasdichte nach der alten complicirten Weise aus der der Elemente berechnet. Das heisst doch wahrlich nicht den Fortschritten der Wissenschaft Rechnung tragen! — Aber seinem Condensationsgesetz bleibt der Verfasser nicht einmal treu. Wohl schreibt er Chlorsilicium ($SiCl_4$) und Eisenchlorid (Fe_4Cl_6), aber für die nichtflüchtigen Körper stellt er es dem Leser ganz frei zwischen ein paar Formeln auszuwählen. So ist Eisenchlorid Fe_4Cl_6, aber Eisenchlorür FeCl. Statt der complicirten Formel des Eisenchlorids schreibt er denn auch Fe'_2Cl_3 und benutzt auch wohl Formeln mit doppeltem Mischungsgewicht, also Eisenchlorid Fe_1Cl und Alaun z. B. ($K^1/_4$ $al^3/_4)_2$ $SΘ_3 + 6H^2Θ$. Wie schade, dass der Verfasser nicht auch hier die theoretische Dichte des Eisengases berechnet. Dann er-

hielten vermittelst des Condensationsgesetzes alle Verbindungen eine bestimmte Formel und der Leser hätte nicht nöthig, sich aus den vorhandenen Formeln eine herauszusuchen, die ihm gefällt. Folgendes möge noch zeigen bis zu welchen Verirrungen der Verfasser durch sein Condensationsgesetz geführt wird. Aus der Dampfdichte des Calomels (Hg_2Cl = 2 Vol. Hg + 1 Vol. Cl condensirt zu 2 Vol.) folgt das Mischungsgewicht des Hg = 100 und nun zeigt die Dampfdichte des Sublimats (1 Vol. Hg + 1 Vol. Cl condensirt zu 1 Vol.) eine Ausnahme vom Condensationsgesetz! Aber so überzeugt ist der Verfasser von der Unfehlbarkeit seines Condensationsgesetzes, dass er so weit geht zu vermuthen, die Dampfdichte des Sublimats möchte nicht bei einer hinreichend hohen Temperatur bestimmt worden sein! —

Dass bei den rein empirischen Formeln des Verfassers auch die Bezeichnung derselben eine von der bisher üblichen häufig abweichende ist, lässt sich leicht errathen. Jeder Chemiker weiss in welch' traurigem Zustande die Nomenclatur der Chemie sich befindet und wie wünschenswerth es wäre, hier zweckmässige Reformen vorzunehmen. Leider sind wenig Aussichten vorhanden, dass sich schon in nächster Zeit eine Vereinbarung dahin erreichen lässt. In der unorganischen Chemie wäre es noch eher möglich, denn man könnte eine auf feste, unantastbare Grundlage z. B. die Zusammensetzung basirende Nomenclatur einführen. Aber in der organischen Chemie würden schon die vielen Isomerien bedeutende Schwierigkeiten in den Weg legen. Diese Isomerien liessen sich schliesslich doch nur durch Annahme von verschiedener Lagerung der Elemente erklären, da diese aber von verschiedenen Chemikern verschieden gedeutet wird, so dürfte es schwer halten eine allen Anforderungen genügende Nomenclatur aufzustellen. Hier einige Beispiele von des Verfassers Namen. Die verschiedenen Oxydationsstufen eines Elementes bezeichnet er z. B. mit Chlorot (ClO), Chlorit (ClO^3), Chlorat (ClO^5) und Chloret (ClO^7). Hier und in ähnlichen Fällen haben die Endungen „at" und „it" die auch jetzt schon häufig gebrauchte Bedeutung der „Säuren" und „igen Säuren." Die Salze der Säuren sind demnach z. B. Kalium-

chlorot (KOClO) und die Säuren selbst Hydriumchlorot, womit schon praktisch der Satz gewonnen ist, dass zwischen den Säuren und ihren Salzen kein wesentlicher Unterschied herrscht, die Säuren sind Wasserstoffsalze und für das gasförmige Metall H können andere Metalle eintreten. Desshalb stellt der Verfasser auch die Verbindungen des Wasserstoffs bei den Metallen, speziell bei der Gruppe des Zinks, noch einmal übersichtlich zusammen. Bezeichnungen wie „saures borsaures Natron" findet der Verfasser völlig widersinnig und ersetzt sie durch „Dinatriumborat" ($Na_2B_4\Theta_7$), wobei aber „Natriumborat" $NaB\Theta_2$ ist. — Wie man aus dem Obigen ersehen kann, sind des Verfassers Benennungen grösstentheils willkürlich gewählt und nur hin und wieder dem herrschenden Sprachgebrauch angepasst. Es lassen sich aber gegen dieselbe manche Bedenken erheben. Dass der Verfasser lieber Oxür sagt statt Oxyd, aus Analogie mit Sulfür, Chlorür u. s. f. ist gewiss nicht unzweckmässig, aber z. B. für die verschiedenen Phosphorsäuren gilt folgende einfache Nomenclatur: Hydriumphosphat ist die 1basische Phosphorsäure $PH\Theta_3$, Trihydriumphosphat die 3basische $PH^3\Theta^4$ und Tetrahydriumphosphat $P_2H_4\Theta_7$ die Pyrophosphorsäure. Hier ist einzig und allein auf die Anzahl der HAtome Rücksicht genommen, die übrigen Elemente wechseln in den verschiedensten Verhältnissen ab, ohne dass dieses von irgend welchem Einfluss wäre. Alle 3 sind Phosphate, also einerlei Verbindungen. Daraus erwächst nothwendig die falsche Vorstellung, dass chemisch alle diese 3 Säuren wesentlich mit einander übereinstimmen, und ein Anfänger muss nicht wenig erstaunt sein, bei der Einzelbeschreibung wahrzunehmen, dass er es mit 3 total von einander verschiedenen „Phosphaten" zu thun hat. — Interessant ist auch die Bemerkung pag. 223, „dass das Nitrogentrioxyd eine niedrigere Oxydationsstufe ist als das Nitrogendioxyd!" Das Trioxyd sollte nämlich eigentlich Dinitrogentrioxyd ($N^2\Theta^3$) heissen, aber weil in allen Verbindungen des Oxygens mit den Trioden, welche 3 oder 5 Mischungsgewichte Oxygen enthalten, ohne Ausnahme 2 Mgte. des Triods enthalten sind, kann der Kürze wegen die Vorsilbe „Di" wegbleiben.

In den Salzen bezieht sich das „Di" u. s. w. immer auf die

darin enthaltene Menge Metall (Tricalcinmphosphat = $Ca_3P\Theta_4$), für die sauren chromsauren Salze aber sieht sich der Verfasser genöthigt die Bezeichnung „Dichromate" einzuführen, wo mithin das „Di" sich auf die Säure bezieht. Der Verfasser glaubt diese Doppelsinnigkeit dem völlig widersinnigen Namen: „saures Chromat" vorziehen zu müssen.

Wie man sieht kommt der Verfasser mit seinen reformirenden Absichten auch nicht viel vorwärts und er hätte sie daher füglich weglassen können. Für ein Lehrbuch vollends scheint es uns ganz unstatthaft, neue nirgends gebrauchte Namen einzuführen. Welcher Anfänger wird sich die Mühe geben wollen, sich neue Namen einzuprägen, die er in keiner Vorlesung zu hören und in keinem andern Buche zu lesen kriegt.

Der Verf. dehnt seine Reformen nicht bloss auf die Nomenclatur aus, sondern selbst auch auf den Sprachgebrauch. Den Ausdruck: „die Metalle lösen sich in Salzsäure", findet er unstatthaft. Viel besser und fast ebenso kurz sagt man: „die meisten Metalle geben mit Hydriumsalzen unter Deplacirung des Hydriums entsprechende, in Wasser lösliche Metallsalze" (p. 218). Curiose Ansicht von Kürze, das!

Der Verf., ein erbitterter Feind aller unnützen hypothetischen Erörterungen, bringt natürlich nur sehr wenig sogenannte chemische Theorien. Die Substitution, als etwas Selbstverständliches, wird nicht weiter erklärt. Bei den Ammoniaksalzen wird das Ammonium als ein „Radical" definirt, d. h. als eine Verbindung, welcher die Function eines Elementes zukömmt, gleichgültig, ob sie im freien Zustande bekannt oder unbekannt ist. Demgemäss werden auch „Stibyl" ($Sb\Theta$) und Uranyl als Radicale definirt. — Carbaminsaures und sulfaminsaures Ammoniak sind für den Verf. nur wasserfreies Carbonat und Sulfat ($(H_3N)_2S\Theta_3$). Letzteres Salz müsste demnach mit CaCl z. B. $(NH_3)_2S\Theta_3 + 2CaCl = Ca_2S\Theta_3 + 2NH_3Cl$, d. h. Calciumsulfit und das noch unbekannte NH_3Cl liefern! Die Pentathionsäure ist für den Verf. ganz etwas Ungeheuerliches. Er begleitet ihre Formel mit einem Ausrufungszeichen und meint, bei dem gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse wäre der atomistischen Formel der Pentathionsäure und ihrer Salze durchaus kein Werth beizulegen.

Wo die Zusammensetzung der Verbindungen eine complicirtere wird, die besonders discutirt zu werden verdient, wo, mit einem Wort, theoretische Speculationen nicht zu umgehen sind, hilft sich der Verf. auf sehr einfache Weise — er schweigt. So finden wir nur eine sehr dürftige Notiz über die Kobaltbasen. Die Bildung und einige Reactionen der wichtigsten unter ihnen werden angeführt und dabei die verdoppelten Gibbs'- und Genth'schen Formeln gebraucht. Der Verf. findet diese Körper in theoretischer Beziehung äusserst interessant, um aber ja nicht in den Fehler der nutzlosen theoretischen Speculationen zu verfallen, schweigt er über ihr merkwürdiges und eigenthümliches Verhalten.

Betrachten wir jetzt das vorliegende Werk in seiner Eigenschaft als Lehrbuch. Die Anordnung desselben ist folgende: Zunächst werden die electro-negativen Elemente abgehandelt, aber aus Zweckmässigkeitsgründen mit dem Hydrium angefangen. Dann folgen die Monode Cl, Br, J, Fl. Hierauf die electro-negativen Diode O, S, Se, Te. Dann die Triode N, P, As, Sb, endlich C, Si und B. Die zweite Lieferung behandelt die electro-positiven monodigen Elemente, welche in Gruppen abgetheilt sind: I. K, Na, Li, Am (auch Caesium und Rubidium); II. Ba, Sr, Ca; III. Mg, Be, Al, Cr, Thr, Ce, La, Di, Yt, Er, Terb; IV. Mn, Fe, Co, Ni, Ur; V. H, Zn, Cu, Pd, Cd, Pb, Hg und Ag. Dabei wird stets zuerst das Vorkommen des Elementes berücksichtigt, dann seine Geschichte, die Darstellung desselben, seine physikalischen und chemischen Eigenschaften und endlich seine Verbindungen mit den vorhergehenden Elementen.

Die Darstellung ist sehr populär gehalten, denn der Verf. nimmt beständig Rücksicht auf Anfänger. Für ein Lehrbuch finden wir aber das Werk viel zu breit angelegt. Namentlich ist dieses bei den Metallen hervorzuheben. Nach der Beschreibung des Elementes folgen nämlich die Verbindungen des Elementes mit den vorhergehenden. Hier wird nun die ganze Reihe dieser Körper aufgeführt: 1) die Verbindungen des Elementes mit den electro-negativen Monoden, 2) mit den Dioden, 3) mit den Trioden; dann kommen die Salze; 1) Monodsalze (z. B. $FeCl\Theta_3$), d. h. solche, die ausser Fe aus einem Monod (Cl) und einem Diod



(Θ) bestehen; 2) die Diodsalze ($Fe_2S\Theta_4$), 3) die Triodsalze ($FeN\Theta_3$). Wozu die Beschreibung aller dieser Salze, die das Werk nur unnütz vergrössern, das Studium erschweren und einen Anfänger mit unendlicher Langweile erfüllen müssen. Wollte der Verf. einem Anfänger einen Begriff geben von der Mannigfaltigkeit der chemischen Verbindungen, so wäre ein Beispiel an einem Element genügend gewesen, statt so eine Reihe von Verbindungen aufzuzählen und zu beschreiben, die einem Anfänger nur von sehr untergeordnetem Interesse sein können und ihm beim Studium nur hinderlich sind. Für ein Lehrbuch ist es wohl auch unpassend, lange Citate aus anderen Werken zu bringen und diese einer strengen Kritik zu unterwerfen. So wird gelegentlich der Phosphorsäure eine lange Stelle aus Graham-Otto's Lehrbuch angeführt und fünf Seiten lang, in zum Theil sehr scharfen Ausdrücken, das Unzulängliche der bisherigen Ansichten über diese Körper besprochen. Auch wegen der Sauerstoff- und Wasserstoffsäure, der prädisponirenden Verwandtschaft und dergleichen muss das Graham-Otto'sche Lehrbuch herhalten.

Das Obige wird genügen, um einerseits den Standpunkt des Verf.'s zu kennzeichnen, andererseits zu zeigen, in wie weit der Verf. sein vorgestecktes Ziel erreicht hat. Wir können nicht leugnen, dass wir über zahlreiche gute Ansätze sehr erfreut waren, aber es sind eben nur Ansätze, und fast überall drängt sich die Beobachtung auf, dass der Verf auf balbem Wege stehen geblieben ist. Sehr zweckmässig werden z. B. die Elemente nach ihrer chemischen Verwandtschaft eingetheilt in monodige, diodige und triodige, aber schon beim Kohlenstoff und Silicium lässt der Verf. uns ganz im Unklaren, welche Basicität diesen Elementen beizulegen ist. Von den Metallen sind die meisten monodig, denn der Verf. rechnet hierher nicht nur K, Ag u. s. w., sondern auch Al, Fe, Ur, Hg.... Der Verf. beachtet nicht, dass es flüchtige Metallverbindungen giebt — wir meinen die organischen — welche eine Bestimmung der Dampfdichte gestatten und daher eine wichtige Controle für die Formeln der Metallverbindungen überhaupt abgeben.

Der Verf. gründet sein System auf die Vorgänge der Electrolyse und die Dampfdichte, er übergeht aber fast gänzlich eine physikalische Eigenschaft, die gerade für die Elemente der unorganischen Chemie von der grössten Bedeutung ist. Wir meinen nämlich die specifische Wärme der Elemente, deren Regelmässig-

keiten gerade für die Metalle in auffallender Weise nachgewiesen sind. Das Ganze was der Verfasser darüber sagt, ist, dass sich hierbei einige Regelmässigkeiten zeigen, auf die er übrigens später zurückkommen will. Wir glauben aber, dass gerade vermittelst der specifischen Wärme sich die Formeln der unorganischen Verbindungen in viel einfacherer, strenger durchzuführenden Weise aufbauen lassen, und von diesem Gesichtspunkte aus müssen wir es bedauern, dass der Verfasser diesen Verhältnissen nur ein so untergeordnetes Interesse schenkt. Würde er z. B. Regnault's thermische Aequivalente zu Grunde gelegt haben, so würde er Formeln erhalten haben, die nicht nur der thermoelektrischen Hypothese, sondern auch dem Condensationsgesetz genügt hätten und statt zwei Hypothesen zu machen würde er nur eine nöthig haben.

Etwas ganz Neues ist uns bei dem Erscheinen dieses Buches begegnet, nämlich die Reclame, mit welcher es in die Welt geschickt wurde. Der Verfasser hat sich bisher noch durch keine bedeutenderen Arbeiten dem chemischen Publicum bekannt gemacht, um aber doch seinem Werke den nöthigen Glanz zu verleihen, theilt er im Prospectus mit, dass er das Glück gehabt hat, Assistent des Herrn Geh. Obermedicinalrath Wöhler zu sein, und dass er fast alle Apparate und Versuche den Vorlesungen desselben entnommen habe. Referent kann aus eigener Anschauung versichern, dass dieses sehr getreulich geschehen ist. Man vergleiche nur die Holzschnitte in beiden Lieferungen. In der ersten Lieferung werden alle Erhitzungen durch Kohlenbecken oder Weingeistlampen mit doppeltem Luftzuge ausgeführt. Aber die Kultur und das Gaslicht schreiten vorwärts. Seit einem Jahre ist auch das Göttinger Laboratorium mit Gas versehen, und so haben auch in der 2. Lieferung die alten Heizeinrichtungen dem eleganten und einfachen Bunsen'schen Brenner weichen müssen.

Der Prospectus veranschlagt das ganze Werk auf 60 Bogen. In den erschienenen 40 Bogen sind aber erst die elektronegativen und ein Theil der elektropositiven Elemente beschrieben worden. In 20 Bogen sollen uns also noch der Rest der elektropositiven Elemente und die ganze organische Chemie vorgeführt werden. Wie der Verfasser dieses ausführen wird, ist uns nicht recht klar, interessirt uns aber im hohen Grade und wir werden es nicht unterlassen zur gehörigen Zeit darüber zu referiren.

Göttingen, 19. März 1862.

F. Beilstein.

Ueber einige Xanthinsäure-Verbindungen.

Von *H. Hlasiwetz.*[1])

(Vorgelegt in der Sitzung vom 26. December 1861.)

Die Xanthinsäure hat die Fähigkeit, mit einigen Metallen ausgezeichnet schön krystallisirte Verbindungen einzugehen. Man erhält sie durch Zersetzung xanthinsaurer Alkalien mit den Chloriden der betreffenden Metalle bei Gegenwart von überschüssigem Schwefelkohlenstoff, in dem sie alle löslich sind, und aus welchem Lösungsmittel sie beim freiwilligen Verdunsten anschiessen.

Sie charakterisiren die Xanthinsäure so wesentlich, dass ich um desswillen Veranlassung nehme, sie kurz zu beschreiben.

Zur Darstellung eignet sich am besten eine Lösung von Natriumalkoholat in viel Schwefelkohlenstoff

Feste Chloride, wie die des Chroms, Nickels, Kobalts, Eisens, Wismuths, Quecksilbers werden mit einer solchen bis zur Vollendung der Reaction bei vorgelegter Condensationsvorrichtung gekocht.

Die flüssigen Chloride des Zinns, Arsens, Antimons lässt man, etwa mit dem dreifachen Schwefelkohlenstoff verdünnt, durch einen Tropfapparat einfliessen. — Bei den letzteren verläuft die Reaction oft sehr stürmisch und muss durch Abkühlung des Gefässes gemässigt werden.

Das ausgeschiedene Kochsalz, welches namentlich bei den letztgenannten Chloriden so fein suspendirt ist, dass es fast gallertartig erscheint, wird durch feine Leinwand abgepresst, die Flüssigkeit der Verdunstung überlassen, die erhaltene Krystallmasse

---

1) Als Separatabdruck aus den Sitzungsberichten der Wiener Akademie von dem Verfasser mitgetheilt.

neuerdings mit warmem Schwefelkohlenstoff behandelt, filtrirt und zum Krystallisiren hingestellt.

Ein nochmaliges Umkrystallisiren liefert die Verbindungen ganz rein, die zuletzt, um Spuren anhaftender Mutterlauge zu entfernen, doch schnell mit kaltem Aether abgewaschen wurden.

Ihre Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff ist verschieden gross. Die des Arsens, Antimons, Eisens lösen sich schon in der Kälte beträchtlich, jene des Nickels, Kobalts, Chroms beim Erwärmen; längeres Kochen bedürfen die Verbindungen des Zinns und Quecksilbers, und diese krystallisiren am schnellsten.

Sie lösen sich auch in Aether und absolutem Alkohol; die letzteren Lösungen zersetzen sich aber meistens sehr bald.

Die Analysen sind von den Herren Dr. v. Gilm und P. Mössmer ausgeführt. Die Schwefelbestimmungen wurden nach dem Verfahren von Carius gemacht; die Bestimmung der Metalle geschah nach den gewöhnlichen Methoden, nachdem durch Erhitzen der Substanz mit Salpetersäure oder Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren auf 130—140° eine völlige Zersetzung erzielt war. Bei einigen genügte es, sie für sich oder im Wasserstoffstrom zu glühen, Operationen, die, um durch das Spritzen während des Schmelzens keinen Verlust zu erleiden, in Kugelröhren vorgenommen wurden.

Bei den Verbrennungen wurden die in der letzten Zeit bei schwefelhaltigen Körpern gemachten Erfahrungen berücksichtigt.

Xanthinsaures Arsen. Fast farblose, geruchlose, in Schwefelkohlenstoff sehr leicht lösliche dicke, monoklinometrische Tafeln, die leicht einen viertel Zoll Durchmesser und darüber erreichen.

Die Krystalle sind meistens einzeln, prächtig ausgebildete Individuen. Sie schmelzen leicht, erstarren krystallinisch, verbrennen mit blauer Flamme und dem Geruch nach schwefliger Säure. In offenen Röhren erhitzt, hinterbleibt Schwefelarsen.

Kalte Salzsäure ist ohne Einwirkung. Beim Erwärmen damit schmilzt die Verbindung ohne sichtbare Veränderung. In Röhren mit der Säure auf 130° erhitzt, scheidet sich ein Theil des Arsens als Schwefelarsen aus, und die Flüssigkeit erhält einen knoblauchartigen Geruch.

Salpetersäure zersetzt die Krystalle schon in der Kälte ziemlich schnell.

Schreibt man die Formel der Xanthinsäure $\left.\begin{matrix}CO\\H.\,C_2H_5\end{matrix}\right\}S_2$, so ist die Reaction zwischen dem Natronsalz und Arsenchlorid:

$$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{As}\\Cl_3\end{matrix}\right\} + 3\left(\left.\begin{matrix}CO\\Na.C_2H_5\end{matrix}\right\}S_2\right) = 3\left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}3(CO)\\\overset{\prime\prime\prime}{As}.3(C_2H_5)\end{matrix}\right\}S_6.$$

Die Analysen bestätigen die Formel $C_9H_{15}AsO_3S_6$ für die Arsenverbindung:

			Berechnet.	Gefunden.
C	9	108	24 . 65	25 . 16
H	15	15	3 . 42	3 . 82
S	6	192	43 . 83	43 . 86
As*		75	17 . 12	17 . 19
O	3	48	10 . 98	
		438	100 . 00	

Xanthinsaures Antimon. Zur Darstellung war Antimonsuperchlorid verwendet worden. Man erhielt sehr schöne, grosse, glänzende, citrongelbe triklinometrische Krystalle.

Gegen Lösungsmittel, Säuren und beim Erhitzen verhalten sie sich ähnlich der vorigen Verbindung. Bei langem Aufbewahren zersetzen sie sich allmälig unter Bildung von Schwefelantimon.

Die Analysen führen zur Formel $\left.\begin{matrix}3CO\\Sb.3(C_2H_5)\end{matrix}\right\}S_6$, und es muss daher der Entstehung des Salzes die Reduction des Antimonsuperchlorids zu Chlorid ($SbCl_3$) vorausgegangen sein.

			Berechnet.	Gefunden.
C	9	108	22 . 36	22 . 33
H	15	15	3 . 10	3 . 41
S	6	192	39 . 75	39 . 91
Sb		120	24 . 82	24 . 76
O	3	48	9 . 97	
		483	100 . 00	

Xanthinsaures Wismuth. Zerriebenes Wismuthchlorid giebt mit einer Lösung von xanthinsaurem Alkali in Schwefelkohlenstoff gekocht, eine dunkelgelbe Flüssigkeit, welche nach der angegebenen Behandlung goldgelbe, stark glänzende Blättchen und Tafeln liefert.

Ihre Zusammensetzung ist ausgedrückt durch die Formel

$$\left.\begin{matrix}3\text{CO}\\ \text{Bi}.3(\text{C}_2\text{H}_5)\end{matrix}\right\}\text{S}_6.$$

			Berechnet.	Gefunden.
C	9	108	18 . 75	17 . 77
H	15	15	2 . 60	2 . 94
S	6	192	33 . 33	33 . 48
Bi		213	36 . 97	36 . 51
O	3	48	8 . 35	
		576	100 . 00	

Xanthinsaures Zinn. Xanthogensaures Zinnoxydul ist nach Zeise der gelbe Niederschlag, den Zinnchlorür in Lösungen von xanthogensaurem Kali hervorbringt.

Ich habe zur Darstellung Zinnchlorid mit Schwefelkohlenstoff verdünnt angewendet, und erhielt die Verbindung in Form kleiner, harter, triklinometrischer, demantglänzender gelber Krystalle, schwieriger in Schwefelkohlenstoff löslich als die bisher beschriebenen Salze.

Die gefundene Formel $\left.\begin{matrix}\text{CO}\\ \text{SnC}_2\text{H}_5\end{matrix}\right\}\text{S}_2$ zeigt, dass, so wie beim Antimon, das angewandte Chlorid zu Chlorür reducirt wurde.

			Berechnet.	Gefunden.
C	3	36	20 . 11	19 . 89
H	5	5	2 . 79	2 . 78
S	2	64	35 . 75	36 . 02
Sn		58	32 . 40	32 . 28
O		16	8 . 95	
		179	100 . 00	

Xanthinsaures Quecksilber. Zeise erhielt dieses Salz durch Fällung der wässerigen Lösung des xanthinsauren Kalis mit Chlor- oder Cyanquecksilber als weissen sandigen Niederschlag, der nicht analysirt wurde. — In der Weise wie die vorigen Verbindungen mittelst Sublimat und xanthinsaurem Alkali bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff dargestellt, erscheint es atlasglänzend, schuppig, krystallinisch.

Es hat die Formel:

$$\left.\begin{matrix}\text{CO}\\ \text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)\end{matrix}\right\}\text{S}_2.$$

			Berechnet.	Gefunden.
C	3	36	16 . 29	15 . 84
H	5	5	2 . 26	2 . 59
S	2	64	28 . 96	28 . 23
Hg	-	100	45 . 24	
O		16	7 . 25	
		221	100 . 00	

Xanthinsaures Eisen. Die Zersetzung von sublimirtem Eisenchlorid, welches in einer Lösung von Natriumalkoholat in Schwefelkohlenstoff eingetragen wird, erfolgt schnell unter intensiver Färbung der Flüssigkeit, die endlich ganz undurchsichtig braunschwarz wird. Als neue Chloridmengen nicht mehr erheblich reagirten, wurde abfiltrirt, mit warmem Schwefelkohlenstoff nachgewaschen, nach dem Verdunsten wieder in Schwefelkohlenstoff gelöst und umkrystallisirt.

Die Verbindung übertrifft an äusserer Schönheit und Krystallisationsfähigkeit fast alle anderen. Die Krystalle sind nur selten verwachsen, meistens äusserst regelmässig ausgebildete Individuen des monoklinometrischen Systems, mehr als erbsengross, schwarz und glänzend.

Ihre Lösung in Schwefelkohlenstoff ist dunkel-braunschwarz; sie tingiren noch in kleinsten Mengen sehr stark.

Beim längeren Aufbewahren zersetzen sie sich etwas; an den Kanten scheidet sich Eisenoxyd aus. Salpetersäure zersetzt sie leicht, kalte Salzsäure erst nach einiger Zeit, heisse sogleich.

Sie entsprechen der Formel:

$$\left.\begin{matrix} 3CO \\ Fe_2 . 3(C_2H_5) \end{matrix}\right\} S_6.$$

			Berechnet.	Gefunden.
C	9	108	25.77	25.87
H	15	15	3.58	3.85
S	6	192	45.82	45.85
Fe	2	56	13.36	13.46
O	3	48	11.47	
		419	100.00	

Xanthinsaures Chrom. Das violette Chromchlorid zersetzt sich mit xanthinsaurem Alkali viel träger als das Eisenchlorid. Die

Zersetzung wird durch Kochen zu Ende geführt; die Flüssigkeit ist dann dunkelblau.

Die Verbindung krystallisirt gut, die Krystalle, wenn gleich viel kleiner als die der Eisenverbindung, sind dunkelblau und glänzend und geben mit Schwefelkohlenstoff eine prächtig violblaue Lösung.

Ihre Zusammensetzung entspricht dem Eisensalz;

$$\left.\begin{matrix} 3CO \\ Cr_2 . 3(C_2H_5) \end{matrix}\right\} S_6$$

			Berechnet.	Gefunden.
C	9	108	25.99	25.55
H	15	15	3.61	4.02
S	6	192	46.22	46.37
Cr	2	52.4	12.61	12.85
O	3	48	11.57	
		415.4	100.00	

Xanthinsaures Kobalt. Die Flüssigkeit von der Zersetzung des trockenen Kobaltchlorürs mit xanthinsaurem Natron und Schwefelkohlenstoff ist schwarzgrün und liefert wohlausgebildete, ziemlich grosse Krystalle von schwarzer Farbe, die sich in Schwefelkohlenstoff mit dunkel grasgrüner Farbe lösen.

Die Analyse gab für die Formel $\left.\begin{matrix} CO \\ Co(C_2H_5) \end{matrix}\right\} S_2$ nur annähernde Zahlen; das angewandte Chlorür war nicht ganz rein gewesen.

			Berechnet.	Gefunden.
C	3	36	23 . 84	25 . 30
H	5	5	3 . 31	3 . 58
S	2	64	42 . 38	44 . 70
Co		30	19 . 87	20 . 10
O		16	10 . 60	
		151	100 . 00	

Xanthinsaures Nickel. Aus sublimirtem Nickelchlorid so dargestellt wie die vorigen. Die Zersetzung wird kochend beendigt. Die Farbe der Flüssigkeit ist dunkelgrüngelb, die anschiessenden Krystalle sind oft einen halben Zoll lange, monoklinometrische, schwarze, stark glänzende, sehr schön ausgebildete Tafeln, manchem schwarzen Glimmer ähnlich. Ihre Lösung in Schwefelkoh-

lenstoff ist intensiv grüngelb. Sie lösen sich auch in Aether und können ohne Zersetzung daraus umkrystallisirt werden.

Ihre Formel ist: $\left.\begin{matrix}CO\\ Ni(C_2H_5)\end{matrix}\right\} S_2$.

			Berechnet.	Gefunden.
C	3	36	24.00	24.30
H	5	5	3.33	3.66
S	2	64	42.66	43.19
Ni		29	19.33	19.57
O		16	10.68	
		150	100.00	

Eine krystallisirte Manganverbindung wurde nicht erhalten. Die aus der Reaction hervorgehende röthlichbraune Schwefelkohlenstofflösung trocknete zu einer amorphen Masse ein.

Mit den Chloriden des Phosphors ferner verlief die Zersetzung unter Bildung der betreffenden Phosphorsäuren.

Es wurde endlich versucht, aus Jodstickstoff eine den Arsen- und Antimon-Verbindungen entsprechende Stickstoff-Verbindung $\left.\begin{matrix}3CO\\ N.3(C_2H_5)\end{matrix}\right\} S_6$ zu erzielen, allein die Umsetzung, die von einer Ammoniakentwickelung begleitet ist, lieferte das bisulfokohlensaure Aethylpersulfuret oder Aethylbioxysulfocarbonat von Debus = $C_6H_{10}O_2S_4$, dasselbe Product also, welches mit freiem Jod und xanthinsauren Alkalien erhalten wird.

Die physikalischen Charaktere der Verbindung waren ganz übereinstimmend, und die Analyse bestätigte die Zusammensetzung.

		Berechnet.	Gefunden.
C	6	29.8	29.7
H	10	4.2	4.5
S	4	52.9	52.5
O	2	13.2	
		100.00	

Bezüglich der Schreibweise der abgehandelten Verbindungen bedarf es kaum der Bemerkung, dass, wenn man einen Unterschied macht zwischen $Fe = 28$ und $fe = 18.6$ oder $\overset{'''}{Fe}_2 = \overset{'}{fe}_3$ u. s. w., dieser nothwendig auch auf $\overset{'''}{As} = \overset{'}{as}_3$, $\overset{'''}{Sb} = \overset{'}{sb}_3$, $\overset{'''}{Bi} = \overset{'}{bi}_3$ ausgedehnt werden müsse.

Nach dieser Auffassungsweise worden die untersuchten Verbindungen ausgedrückt sein durch die Formeln:

$$\left.\begin{matrix}CO\\ \acute{a}s.C_2H_5\end{matrix}\right\}S_2 \qquad \left.\begin{matrix}CO\\ f\acute{e}.C_2H_5\end{matrix}\right\}S_2 \qquad \left.\begin{matrix}CO\\ Co.C_2H_5\end{matrix}\right\}S_2$$

$$\left.\begin{matrix}CO\\ \acute{s}b.C_2H_5\end{matrix}\right\}S_2 \qquad \left.\begin{matrix}CO\\ cr.C_2H_5\end{matrix}\right\}S_2 \qquad \left.\begin{matrix}CO\\ Ni.C_2H_5\end{matrix}\right\}S_2$$

$$\left.\begin{matrix}CO\\ bi.C_2H_5\end{matrix}\right\}S_2 \qquad \left.\begin{matrix}CO\\ Sn.C_2H_5\end{matrix}\right\}S_2$$

$$\left.\begin{matrix}CO\\ Hg.C_2H_5\end{matrix}\right\}S_2$$

R. Schneider. **Ueber die Amidobuttersäure (Propalanin).**

(Pogg. Ann. CXIV. 627.)

In einer früheren Mittheilung [1]) über die Einwirkung von Brom auf Buttersäure erwähnt der Verf. schon einer Substanz, welche bei der Reaction von Ammoniak auf Monobrombuttersäure entsteht und die er für Amidobuttersäure hält. Er theilt jetzt Genaueres darüber mit.

Darstellung. Monobrombuttersäure wurde mit einem Ueberschuss von Ammoniakflüssigkeit längere Zeit bis nahe zum Sieden erhitzt. Nach Verdampfung des freien Ammoniaks wurde die Flüssigkeit unter Ersatz des verdampfenden Wassers längere Zeit mit reinem Bleioxyd gekocht, bis sich auf neuen Zusatz von Bleioxyd kein Ammoniak mehr entwickelte. Es wurde dann heiss filtrirt, der Niederschlag mit heissem Wasser gewaschen und aus dem Filtrat durch einen Schwefelwasserstoffstrom das Blei gefällt. Das Filtrat vom Schwefelblei hinterliess beim Abdampfen auf dem Wasserbad die Amidobuttersäure mit etwas unangegriffener Brombuttersäure und etwas Bromwasserstoff gemengt. Die beiden letzteren wurden mit Aetherweingeist ausgezogen und die rückbleibende Substanz durch zweimaliges Umkrystallisiren aus starkem Weingeist völlig rein erhalten. Die Ausbeute war eine ziemlich geringe.

Analyse. Die Amidobuttersäure wurde bei 100° getrocknet; die Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs geschah mit

1) Diese Zeitschr. IV. 421.

Kupferoxyd bei vorgelegtem Kupfer, die des Stickstoffs mit Natronkalk, indem das Ammoniak einmal in titrirter Schwefelsäure aufgefangen, ein andermal in Platinsalmiak übergeführt und das Platin gewogen wurde.

	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Stickstoff.
Gefunden	46,82—47,04	8,92—8,88	13,51—13,28
Berechnet	46,60	8,74	13,60

für die Formel $C_8H_9NO_4$. [1])

Die Amidobuttersäure krystallisirte aus der Lösung in starkem Weingeist in kleinen Blättchen und Nadeln, letztere gewöhnlich sternförmig, bisweilen auch garbenförmig gruppirt, unter dem Mikroskop durchsichtig. Getrocknet ein blendend weisses, atlasglänzendes, fettig anzufühlendes, dem Leucin ähnliches Pulver, vollkommen geruchlos, süss schmeckend. Auf Pflanzenfarben zeigte sie sich dem Verf. wirkungslos. Ein Theil der Amidobuttersäure erforderte etwa 3,5 Theile Wasser von mittlerer Temperatur zur Lösung. In kaltem Alkohol zeigte sie sich sehr schwer löslich, selbst von siedendem wurde wenig (von 550 Th. nur 1 Th.) aufgenommen.

Mit Kali in der Kälte behandelt, wurde kein Ammoniak entbunden, aber beim Schmelzen mit Kali fand reichliche Entwicklung statt. Bei vorsichtigem Erhitzen für sich im Röhrchen schmolz sie und sublimirte zum Theil unverändert in kleinen, zu baumförmigen Gruppen vereinigten Nadeln. Bei raschem und starkem Erhitzen trat unter Ausstossung alkalisch reagirender, unangenehm lauchartig riechender Dämpfe Bräunung und zuletzt Verkohlung ein.

---

1) Der Verf. sagt: „Die rationelle Formel der Verbindung ist

$$\left.\begin{matrix} C_8H_6(NH_2)O_2{}' \\ H \end{matrix}\right\} O_2$$

oder richtiger wohl

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \\ C_2O_2{}'' \end{matrix}\right\} N \quad \left.\begin{matrix} C_6H_6{}'' \\ H \end{matrix}\right\} O_2$$

Der letzteren Formel entspricht die Bezeichnung „*Propalanin*“ nach Analogie des Wortes Butalanin gebildet.

Die Amidobuttersäure verbindet sich mit Säuren und zersetzt sich mit Basen zu salzartigen Verbindungen. Der Verf. hat folgende dargestellt:

Salzsaure Verbindung. Er löste die Amidobuttersäure in überschüssiger verdünnter Salzsäure, concentrirte die Lösung auf dem Wasserbad bis zum Erscheinen einer Salzhaut. Beim Erkalten bildeten sich spiessige, zu Büscheln vereinigte Krystalle, die sich in Wasser leicht löslich und bei der Analyse nach der Formel $C_8H_9NO_4HCl$ zusammengesetzt zeigten.

Salpetersaure Verbindung. Durch freiwilliges Verdunsten der salpetersauren Lösung über Chlorcalcium und Aetzkalk erhalten, krystallisirte sie in farrnkrautartig gruppirten, seideglänzenden Nadeln, die sich in Wasser und Alkohol leicht lösten. Die wässrige Lösung röthete Lackmus. Durch Synthese wurde die Zusammensetzung $C_8H_9NO_4,HNO_6$ gefunden.

Schwefelsaure Verbindung.

Der Verf. sagt: „Die Auflösung von 1 Aeq. Propalanin in 1 Aeq. Schwefelsäure (verdünnt), trocknet zu einer zähen, schwierig krystallisirenden Masse ein. Wendet man dagegen auf 1 Aeq. Propalanin 2 Aeq. Schwefelsäure (also nahezu gleiche Theile Propalanin und Schwefelsäurehydrat) an, so erhält man beim Abdampfen der Lösung nette farblose, concentrisch gruppirte Nadeln, die in Wasser sehr leicht löslich sind. Die Zusammensetzung derselben scheint demnach ausgedrückt durch die Formel:

$$2(C_8H_9NO_4)S_2H_2O_8''.“$$

(Hier scheint ein kleiner Irrthum untergelaufen zu sein. Man sieht nicht recht, was der Verf. unter 1 Aeq. Schwefelsäure versteht. Wenn er im zweiten Fall nahezu gleiche Quantitäten Propalanin und Schwefelsäurehydrat anwendete, so hat er $C_8H_9NO_4 = 103$ mit $S_2H_2O_8 = 98$ Gewichtstheilen zusammengebracht. Das wäre nach dem gewöhnlichen Sprachgebrauch 1 Aeq. Propalanin und 2 Aeq. Schwefelsäurehydrat, gerade so wie er sagt: dann müssten aber die entstandenen Krystalle die Zusammensetzung

$$C_8H_9NO_4,S_2H_2O_8$$

haben, also eine saure Verbindung, ein saures Salz darstellen. Bei

Anwendung von gleichen Aequivalenten hätte die Verbindung entstehen müssen, welche der Verf. in der Formel

$$2(C_8H_9NO_4)S_2H_2O_8$$

geschrieben hat.

Wenn nicht für den zweiten Fall geschrieben stände „nahezu gleiche Theile", so könnte man denken, der Verf. verstehe unter 1 Aeq. Schwefelsäure die Menge $S_2H_2O_8$, dann müsste es heissen 2 Aeq. Propalanin und 1 Aeq. Schwefelsäure, und dann würde die vom Verf. gegebene Zusammensetzung richtig sein. Der Ausdruck Aequivalent wird leider noch sehr häufig so gebraucht, dass er zu Missverständnissen Veranlassung giebt. E.)

Bleiverbindung. Bei anhaltendem Kochen einer wässerigen Amidobuttersäurelösung mit überschüssigem Bleioxyd, Filtriren und Abdampfen der Lösung, erhielt Verf. ein weisses krystallinisches, in Wasser schwierig lösliches Pulver. Nach der Bestimmung des Bleis als Sulfat, wobei 64,8 Proc. Blei gefunden wurden, berechnet Verf. die Zusammensetzung $C_8H_8OPbNO_4 + HOPbO$, welche 63,75 Proc. Blei verlangt.

Silberverbindung. Durch Kochen einer wässrigen Amidobuttersäurelösung mit überschüssigem frisch gefällten Silberoxyd Filtriren und Abdampfen über Schwefelsäure erhalten, stellte sie kleine, zu kugeligen Massen vereinigte Säulen dar, die am Lichte schnell dunkelten und sich bei 100° zersetzten. Die Silberbestimmung ergab 51,3 Proc. Ag., die Formel $C_8H_8AgNO_4$ verlangt 51,43 Proc.[1])

1) Diese Abhandlung ist datirt November 1861 und in dem am 7. Januar 1862 geschlossenen Hefte der Pogg. Ann. enthalten. Am 27. Januar 1862 theilen Friedel und Machuca der Pariser Academie Einiges über dieselbe Verbindung, die Amidobuttersäure mit. Sie erwähnen zuerst, dass sie in der Sitzung vom 19. December 1861 der Soc. chim. de Paris die Erzeugung dieser Substanz angekündigt hätten In einer Anmerkung führen sie an, dass R. Schneider in Pogg. Ann. CXIII. 169. dieselbe Substanz erwähnt habe. Das Heft der Pogg. Ann., worin dies geschehen, wurde am 4. Juni 1861 geschlossen. Hiernach erfolgte sowohl die Ankündigung als die ausführliche Mittheilung von Seiten Schneider's früher als von Friedel und Machuca. Der Letzteren Methode der Darstellung von Amidobuttersäure unterscheidet sich nicht wesentlich von der von Schneider be-

Berthelot. **Bemerkungen über die Bildung von Kohlenwasserstoffen aus der Amylreihe.**

Wurtz hat kürzlich [1]) bei der Einwirkung von Zinkaethyl auf Allyljodür verschiedene Kohlenwasserstoffe erhalten, welche er als identisch mit den Kohlenwasserstoffen aus der Amylreihe betrachtete. Verf. hält diesen Schluss, welchen Wurtz aus den von ihm veröffentlichten Versuchen gezogen hat, nicht für vollständig sicher; er sagt: „im Allgemeinen ist ein Kohlenwasserstoff, welcher durch directe Addition von zwei andern Kohlenwasserstoffen gebildet ist, ein complexes Carbür, vergleichbar den zusammengesetzten Aethern, ebenso wie die einfachen Kohlenwasserstoffe mit den Alkoholen oder den einfachen Säuren verglichen werden können. Diese Folgerung, mit den bekannten Thatsachen und allgemeinen Analogieen in Uebereinstimmung, muss in neuen Fällen für die wahrscheinlichste gehalten werden, bis demonstrative Beweise des Gegentheils beigebracht sind."

„1) Der Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{12}$, welchen Wurtz als Amylhydrür bezeichnet, scheint mir ein isomerer Körper zu sein, der sich in seiner Constitution wesentlich unterscheidet: er ist Aethylpropyl C_4H_5,C_6H_7 und gehört in dieselbe Familie, wie die vor einigen Jahren von Wurtz [2]) entdeckten gemischten Kohlenwasserstoffe. Er besitzt die physikalischen Eigenschaften und den Siedepunkt, welchen die Theorie erwarten lässt. Das wesentlichste ist aber, dass die Reaction, welche ein solches complexes Carbür erzeugt, keine andere ist, als die, welche Wurtz a. a. O. mittheilt; mit einem Wort, dieser complexe Kohlenwasserstoff darf ebensowenig ohne weiteres Studium als identisch mit dem Amylhydrür betrachtet werden, wie der Aethylpropyläther C_4H_5O,C_6H_7O mit seinem isomeren, dem Amylalkohol $C_{10}H_{12}O_2$ für identisch erachtet wird.

---

folgten. Die Verfasser geben an, dass die wässrige Lösung ihres Products Lackmuspapier schwach geröthet habe. (Enthielt wohl noch etwas Brombuttersäure.) Von der Bleiverbindung führen sie an, dass schon die Kohlensäure der Luft das Blei nach und nach abschied.

1) Diese Zeitschr. V, 164.

2) Ann. chim. phys. 3, XLIV, 298.

2) Der wahrscheinliche, aber nicht isolirte Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{10}$, welchen Wurtz als Amylen bezeichnet, ist sicher Aethylallyl, wie er dies selbst früher ganz richtig bemerkt hat. Dieser Körper, dem Aethylallyläther analog, lässt sich theoretisch voraussehen, zugleich entspricht seine Dampfdichte und sein Siedepunkt der Theorie. Dieselben Analogieen, welche ich eben angedeutet habe, und besonders seine Bildungsweise widersprechen ohne weitere Untersuchung der Identificirung mit Amylen.

Von den chemischen Eigenschaften des Aethylallyls, welche durch die Theorie vorausgesehen werden können, glaube ich hauptsächlich an zwei erinnern zu müssen. Der Einfachheit wegen will ich mich darauf beschränken, die Beziehung, welche zwischen dem Allyljodür C_6H_5J und dem Allyltribromür $C_6H_5Br_3$ existirt, darzulegen.

Dem Allyljodür $C_6H_5(J)$ entspricht das Carbür $C_6H_5(C_4H_5)$.

Dem Allyltribromür $C_6H_5(Br_3)$ entspricht ein Bromür jenes Carbürs $C_6H_5(C_4H_5Br_2)$, welches isomer ist mit dem Amylenbromür, und ein complexes Carbür $C_6H_5(C_4H_5,C_6H_5,C_4H_5)$, isomer mit dem Diamylen."

Diese Voraussetzungen stimmen, obgleich unvollständig, mit den Beobachtungen von Wurtz.

„Zum Schluss will ich bemerken, dass die Theorie die Existenz und Bildungsweise von vierzehn mit dem Amylen isomeren Carbüren mit nahezu übereinstimmenden physikalischen Eigenschaften voraussehen lässt. Diese Mannigfaltigkeit von isomeren Körpern lässt es nothwendig erscheinen, dass man sorgfältig jede Ausdrucksweise vermeidet, die zu Irrthümern oder Zweideutigkeiten Veranlassung geben könne. Unter diesen Carbüren giebt es nur ein einziges, welches einfach ist, alle andern haben eine complexe Zusammensetzung. Die Unterscheidung oder die Identität derselben kann nur festgestellt werden durch ihre Bildung, durch gewisse Reactionen und durch das Studium ihrer Umsetzung. Die Identität mit dem Amylen im Besonderen kann nur bewiesen werden durch die Bildung von Amylalkohol.

Berthelot. **Synthese des Acetylens durch directe Vereinigung von Kohlenstoff mit Wasserstoff.**

Nachdem der Verf. die beiden Elemente unter den verschiedensten Temperaturverhältnissen zusammengebracht hatte, ohne eine Vereinigung bewirken zu können, liess er Wasserstoff auf die Kohlenenden einer electrischen Kette einwirken, und erhielt als Vereinigungsproduct Acetylen C_4H_2.

Damit der Gedanke, dass die Kohlenspitzen selbst noch Wasserstoff enthalten und Veranlassung zur Bildung des Acetylens gegeben hätten, nicht Raum gewinne, hat Verf. die anzuwendende Kohle vorher durch aufeinander folgendes Glühen in Sauerstoff und Chlor von allem Wasserstoff befreit. Der unumstössliche Beweis, dass nicht der Wasserstoff der Kohle die Ursache der Bildung des Acetylens gewesen ist, liegt darin, dass sich ununterbrochen, solange der elektrische Strom dauerte, Acetylen bildete, dass ferner dieselben Kohlen wiederholt zur Bildung des Gases dienen können und dass sich ungefähr 10 CC. Gas in der Minute erzeugen liessen. Die Reaction sei so leicht ins Werk zu setzen, dass man sie in jeder Vorlesung zeigen könne. Der Verf. leitete das erhaltene Gas in ammoniakalisches Kupferchlorür und erhielt den charakteristischen rothen Niederschlag. Diesen zersetzte er mit Salzsäure und analysirte das freigewordene Gas mit Resultaten, die keinen Zweifel über die Identität mit Acetylen aufkommen lassen.

Der Verf. schliesst mit der Bemerkung, dass durch die Synthese des Acetylens nicht eine einzeln stehende Substanz erzeugt sei, sondern ein Ausgangspunkt für die Bildung einer grossen Anzahl von andern Körpern. Er selbst habe dargethan, wie leicht es möglich sei, durch einfache Addition von Wasserstoff zu dem Acetylen ölbildendes Gas zu erzeugen; wenn man dieses in Alkohol verwandle, so trete man in eine Kette chemischer Verbindungen, welche den Hauptheil der organischen Chemie ausmache.

Organische Chemie von D. Mendelejeff. Petersburg, 1861. (In russischer Sprache.)

Es wird vielleicht manchen Leser befremden, dass wir ein Werk anzeigen, von welchem wohl die Wenigsten im Stande sein werden, es durch eigene Anschauung kennen zu lernen. Aber die Chemie ist Gemeingut aller Nationen, die Chemiker haben ein gleiches Interesse an den Productionen des Inlandes sowohl wie des Auslandes. An einem Lehrbuche speziell interessiren uns besonders Anordnung und Darstellung desselben, und wesentlich von diesem Gesichtspunkte aus wollen wir das Werk einer eingehenden Prüfung unterziehen.

In Russland beschränkte sich bisher die chemische Literatur fast ausschliesslich auf Uebersetzungen der bekannteren deutschen und französischen Werke. Das vorliegende Buch verdient daher schon als Originalarbeit eine besondere Berücksichtigung, wenn es nicht schon durch seine eigenthümliche und gediegene Bearbeitung unser Interesse erregte. Der Verf. hat sich bisher meist durch physikalisch-chemische Arbeiten bekannt gemacht; er zeigt durch sein Buch, dass er auch im Gebiete der organischen Chemie vollkommen zu Hause ist.

Der Verf. beginnt mit der Definition von Atom und Molekül, und entwickelt daraus die jetzt allgemein üblichen sogenannten Gerhardt'schen Atomgewichte. Wir bedauern nur, dass der Verf. hier keinen Unterschied macht in den Zeichen der alten und neuen Atomgewichte. Einem Anfänger wird dadurch das Verständniss der neuen Formeln, der Uebergang der 4volumigen zu den 2volumigen gewiss erschwert. — Es folgen nun Betrachtungen über Radical und Typus, worauf der Verf. eine kurze Charakteristik der organischen Säuren und ihrer Derivate (Salze, Anhydride, Chlorüre und Ammoniakderivate) giebt.

Im folgenden Kapitel werden die allgemeinen Eigenschaften der organischen Verbindungen abgehandelt. Dahin gehören Zusammensetzung, Analyse und Synthese derselben. Ebenso die Erscheinungen der Substitution und die Homologie. Endlich werden die einfachsten chemischen Reactionen, wie Oxydation und Reduc-

tion, soweit sich dieselben in allgemeinerer Form darstellen lassen, abgehandelt. In besonders eingehender Weise werden hierauf die physikalischen Eigenschaften beschrieben.

Der specielle Theil beginnt mit der Beschreibung der organischen Säuren. Der Verf. theilt dieselben nach ihrem Sauerstoffgehalt ein und beginnt mit denen, die nur Θ_2 enthalten; es sind dieses sämmtliche sog. einbasische Säuren. Die erste Reihe ist die der fetten Säuren, von der allgemeinen Formel $C_nH_{2n}\Theta_2$. Diese werden nur in ihren allgemeinen charakteristischen Umrissen vorgeführt. Als Beispiel der allgemeinen Eigenschaften einer einbasischen Säure wird nur von den Derivaten der Essigsäure eine ausführlichere Beschreibung gegeben. Hier werden also Säurechlorüre, Anhydride, Amide, Aldehyde, Ketone und Nitrile abgehandelt. An das Acetonitril schliesst sich das Knallquecksilber mit seinen Derivaten an. (Wir haben selten eine so vortreffliche Zusammenstellung dieser merkwürdigen Körper gesehen.) Den Schluss bilden die Substitutionsproducte und Sulfosäuren. Wegen der mancherlei Abweichungen werden nun nachträglich die Derivate der Ameisensäure, namentlich Formonitril oder Blausäure besonders abgehandelt. Der Verf. hat den Cyanverbindungen kein besonderes Kapitel gewidmet, sie sind an verschiedenen Stellen untergebracht. Cyanamid, Cyan- und Cyanur-säure finden sich beim Harnstoff und der Kohlensäure beschrieben, das Cyan selbst bei der Oxalsäure. Schon in der Einleitung hebt der Verf. hervor, dass die Reactionen der Cyanverbindungen sich viel leichter erklären lassen, wenn man letztere als Ammoniakderivate betrachtet. Er hat daher auch dieser Darstellungsweise durchweg den Vorzug gegeben. Es lässt sich nicht leugnen, dass dieselbe grosse Vorzüge hat, aber für ein Lehrbuch dürfte eine Zusammenstellung der Cyanverbindungen auch als Cyanderivate sehr wünschenswerth sein. Treten durch die ersteren Formeln die Zersetzungen der Cyanüre, ihre Umlagerungen in ein helles Licht, so haben doch die letzteren Formeln den grossen Vorzug, dass sie die Synthese der Cyanüre besonders deutlich machen.

Auf die Fettsäuren folgen die Säuren der Acrylreihe. Der Verf. befolgt nämlich den einfachen Gang, die Säuren so nach ih-

rer Zusammensetzung zu ordnen, dass der Kohlenstoff- und Sauerstoffgehalt derselben gleich bleibt und nur der Wasserstoffgehalt um je 2 Atome abnimmt. Dadurch erhält er, von der allgemeinen Formel $C^nH^{2n}\Theta^2$ ausgehend, die Säurereihen $C^nH^{2n-2}\Theta^2, C^nH^{2n-4}\Theta^2$. ... bis zu $C_nH_{2n-10}\Theta_2$ (Zimmtsäure).

Die Säuren mit Θ_3 bilden den Uebergang der einbasischen Säuren zu den zweibasischen. Der Ausgangspunkt ist hier die Kohlensäure, an welche sich Harnstoff, Cyansäure und Harnsäure reihen. Es folgen dann die übrigen Säuren mit Θ_3, ebenfalls nach ihrem Wasserstoffgehalte geordnet.

Erst die Säuren mit Θ_4 zeigen unzweifelhaft die charakteristischen Eigenschaften einer 2basischen Säure. Hierher ist die Oxalsäurereihe zu zählen, mit welcher der Verf. gleich beginnt, da nach dem Verf. Säuren von der Formel $C_nH_{2n}\Theta_4$ unmöglich sind. Eine solche Zusammensetzung hat aber die Glycerinsäure, $C_3H_6\Theta_4$, welche der Verf. später als Anhang der Oxalsäurereihe beschreibt.

Den Schluss bilden die Säuren mit höherem Sauerstoffgehalt (Θ_5—Θ_8), welche gewöhnlich als Pflanzensäuren bezeichnet werden.

Nun erst geht der Verf. zu den eigentlich organischen Verbindungen über, zu den Alkoholen und ihren Aethern. Die organischen Säuren schliessen sich in ihren allgemeinen Eigenschaften den unorganischen nahe an; sie bilden daher einen bequemen Uebergang der unorganischen Chemie zur organischen. — Zunächst werden die charakteristischen Eigenschaften der Alkohole und Aether hervorgehoben und dann zur Einzelbeschreibung derselben übergegangen. Auch bei den Alkoholen wird dieselbe Eintheilung wie bei den Säuren befolgt. Es wird mit den Alkoholen der Fettsäurereihe angefangen, aber ausführlich natürlich nur die Verbindungen der Aethylreihe beschrieben. (Dass Weingeist aus Elayl künstlich dargestellt werden kann, ist übrigens schon lange vor Berthelot's Versuchen bekannt gewesen.) Es folgen dann, nach dem Wasserstoffgehalt geordnet: Allylalkohol, die aromatischen Alkohole sammt den Phenolen, und endlich Styron und Cholesterin.

Im folgenden Kapitel werden die Kohlenwasserstoffe und metallo-organischen Verbindungen, ebenfalls Alkoholderivate, abgehandelt. Erst hier erlaubt sich der Verf. einige ausführlichere theoretische Erörterungen. Nachdem nämlich in der Einleitung die jetzt herrschenden Theorien erklärt wurden, begegnen wir im speciellen Theil nur hin und wieder theoretischen Speculationen. Der Verf. hält sich möglichst in der Gränze des Thatsächlichen und bedient sich auch zur Erklärung der chemischen Reactionen fast ausschliesslich der empirischen Formeln, welche natürlich immer noch die rationellsten sind. Nur auf einen Gränzbegriff der chemischen Verbindbarkeit deutet er zuweilen hin, den er erst hier, da gerade die metallo-organischen Verbindungen ein ausgezeichnetes Beispiel dafür abgeben, ausführlicher entwickelt. Es sind das Ansichten, welche der Verf. schon früher in einer geistreichen Abhandlung niedergelegt hat. Er geht von der Ansicht aus, dass die Formel C^nH^{2n+2} die Gränze aller organischen Verbindungen andeutet. In dieser Formel kann H durch Cl, HO, NH_2 u. s. w. vertreten werden. Alle Verbindungen, welche weniger H oder aequivalente Reste enthalten als der obigen Formel entspricht, z. B. die aromatischen, betrachtet der Verf. als niedere Stufen der Sättigung. Alle diese zeigen mehr oder weniger ein Bestreben, in den Zustand der Sättigung, die Gränze C^nH^{2n+2}, überzugehen. Diese Theorie der Gränze ist das leitende Princip im vorliegenden Lehrbuche. Zahlreiche Thatsachen lassen sich dadurch auf eine einfache Weise erklären, sowie gewiss noch zahlreiche andere sich dadurch voraussagen lassen. —

Erst nach den metallo-organischen Verbindungen und den Kohlenwasserstoffen, sowie sämmtlichen zu den letzteren gehörigen Verbindungen, geht der Verf. zu den Alkoholen mit grösserem Sauerstoffgehalte über; es sind dieses die Glykole und das Glycerin. An die Glykole schliessen sich die Oxyphenole, z. B. Brenzkatechin u. a. an. Es wäre vielleicht zweckmässiger gewesen, die Phenole und analogen Körper in einem besonderen Kapitel zusammenzustellen, denn diese Verbindungen zeigen viel Eigenthümliches und von den andern chemischen Functionen Abweichendes. Man könnte dann auch eine Menge zerstreut liegender Körper zusam-

menfassen, die in vielen ihrer Eigenschaften eine grosse Uebereinstimmung zeigen. Die Pyrogallussäure z. B. wird im vorliegenden Falle bei der Gallussäure beschrieben, von Phenol und Oxyphenol gänzlich getrennt.

Im folgenden Abschnitte werden die Basen beschrieben. Der Verf. führt zunächst die natürlich vorkommenden vor und knüpft daran erst die Beschreibung der künstlichen Basen, die er nach ihrer Darstellungsart eintheilt.

Es folgen nun die Zucker, welche sich am einfachsten als mehratomige Alkohole definiren lassen. An die Zucker schliessen sich die sogenannten Kohlehydrate sammt Pektinkörper u. s. f. an. Die Glukoside, als Aether der Zucker, werden dann noch besonders zusammengestellt.

Schliesslich beschreibt der Verf. die Proteinstoffe sammt den dahin zu rechnenden Körpern, und giebt endlich einen vortrefflichen Ueberblick über unsere gegenwärtigen Kenntnisse der Gährungserscheinungen.

Aus dem Mitgetheilten wird man ersehen können, dass der Verf. die organische Chemie in einer einfachen, natürlichen und, wie uns scheint, äusserst zweckmässigen Form abhandelt. Nicht classificirt er nach Radicalen oder sonst hypothetischen Principien, sondern er theilt die Körper nach ihrer chemischen Function ein und ordnet dieselben in einfache, übersichtliche Reihen. Das Werk ist streng wissenschaftlich gehalten, Excurse auf Medicin, Technik etc. kommen nur sehr spärlich vor. Die Darstellung ist dabei fliessend und leicht verständlich, das Material mit grossem Fleisse zusammengetragen. Nur hin und wieder hätten wir lieber eine ausführlichere Beschreibung der Eigenschaften eines Körpers gesehen, als eine zu genaue Beschreibung der Darstellung desselben. Ohne die Gränze eines Lehrbuchs zu überschreiten, hätte der Verf. wohl auch noch manche interessante Verbindung in den Kreis seiner Betrachtungen ziehen können. So vermissen wir z. B. die interessanten Reactionen der trichlormethylschwefligen Säure und analoger, die Zersetzungsproducte der Rhodanverbindungen, die Mellonverbindungen, Tyrosin u. a.

Auf einige Fehler wollen wir uns nur noch erlauben den Verf. aufmerksam zu machen. Die Cyanursäure ist nicht in Alkohol leichter löslich als in Wasser (p. 195); bei der Darstellung der Glyoxylsäure krystallisirt nicht zuerst der schwerlösliche glykolsaure Kalk, sondern umgekehrt der glyoxylsaure Kalk (p. 202). — Das Cholesterin sublimirt beim vorsichtigen Erhitzen grösstentheils unzersetzt (p. 330). Dass sich bei der Darstellung des Glykols aus Bromelayl und essigsaurem Kali nur wenig einfach-essigsaurer Glykol bilden soll, scheint uns den Beobachtungen von Simpson und Lourenço entgegen zu sein.

In der russischen Sprache werden fremde Namen so geschrieben, wie man sie ausspricht, ohne Rücksicht auf die ausländische Orthographie. Dem Verf. war wohl nicht die richtige Aussprache aller Namen bekannt; so kommt es denn, dass im vorliegenden Buche fast alle Namen fremder Chemiker falsch geschrieben sind. So heisst z. B. Bouis — Boui, Landolt — Lando, Cloëz — Clös, Heintz und Haines sind total verwechselt.

Was wir an dem Werke auszusetzen haben, sind Kleinigkeiten, denen leicht abgeholfen werden kann. Im Ganzen macht die klare und fliessende Darstellung der organischen Chemie einen sehr angenehmen Eindruck. Ungezwungen reiht sich eine Verbindung an die andere an und wie von selbst entwickelt sich ein Kapitel aus dem andern. Der einfache und natürliche Gang des Buches eignet sich ganz besonders, um Vorlesungen zu Grunde gelegt zu werden, und von diesem Gesichtspunkte aus würden wir auch das vorliegende Werk ganz besonders der Berücksichtigung der Chemiker empfehlen. Wir würden selbst empfehlen, dasselbe durch Uebersetzung einem grösseren Publicum zugänglich zu machen, wenn wir nicht fürchteten, dass die grosse Anzahl der schon vorhandenen und zum Theil vortrefflichen Lehrbücher dem Verf. eine ernstliche Concurrenz bereiteten.

Göttingen, 26. März 1862.

F. Beilstein.

Ueber das Studium der Chemie von O. L. Erdmann. Leipzig, Joh. Ambr. Barth. 1861.

IV. Der Mediciner.

Wir glauben nicht, dass eine Unterscheidung der Mediciner in Forscher und practische Aerzte statthaft ist. Dieser soll ebensosehr Forscher sein wie Jener. Was dem Einen noth thut, das wird dem Andern frommen. Jedem ist die Chemie so unentbehrlich wie die Anatomie, wenn der Eine wie der Andere wirklich etwas Erspriessliches in seinem Amte leisten will. Man ist es nach und nach gewohnt geworden, anzunehmen, dass die Mediciner wenig von Chemie wissen, und daraus hat man den Schluss gezogen, dass die Chemie für sie das nebensächlichste Nebenfach sei.

Wie wenig haltbar ein solcher Schluss ist, ergiebt sich einfach aus der Unfruchtbarkeit des Zustands, welchen die Prämisse darlegt. Wie lässt es sich begreifen, dass sich ein solcher Zustand so lange ungeahndet erhalten konnte, wenn man bedenkt, dass der practische Arzt in so unendlich vielen Krankheiten der Hauptsache nach chemische Vorgänge, bei der grössten Mehrzahl der innern Heilversuche chemische Versuche vor sich hat? Wenn der Arzt die belegte Zunge eines Kranken sieht, so schliesst er auf einen verdorbenen Magen. Was ist das? Ein verdorbener Magen ist einer Schwefelsäurekammer zu vergleichen, die Krystalle liefert, oder einem Hohofen, der Säuren producirt. Der gesunde Magen ist der Schauplatz gesunder, geregelter, normaler, der verdorbene Magen der Schauplatz verdorbener, unregelmässiger, abnormer chemischen Prozesse. Welches sind die normalen Prozesse, welches die abnormen? Diese Frage müsste der Arzt erst zu beantworten wissen, ehe er daran denken kann, ein rationelles Heilverfahren anzuwenden. Wir haben hier einen der einfachsten (?) und einen der gewöhnlichsten Fälle, in denen der Arzt Chemie verstehen sollte. Aehnliche Fälle giebt es gewiss noch tausende. Wenn der Arzt nun aber keine Chemie versteht und doch heilen soll, wie hilft er sich dann? In ganz ähnlicher Weise wie der Werkführer an der Schwefelsäurekammer, wie der Eisenschmelzer am Hohofen: Durch Probiren. Nach welcher Methode probirt der Arzt? Nach

Gefühl, Tact, zufälliger Eingebung und nach dem Schema der speciellen Pathie der er ergeben ist. Wer diese practisch-ärztliche Probirkunst gelernt hat, der braucht — so tröstet man sich — keine Chemie zu verstehen (?) und die Geschicklickeit des Arztes numerirt sich nach dem Grade der Virtuosität in dieser Probirkunst.

Doch wir dürfen nicht ungerecht sein, wir müssen zugestehen, dass die meisten Aerzte ihren fast trostlosen Zustand einsehen, aber es geht ihnen hier wie in manchen andern Fällen, wo sie zwar die Krankheit erkannt haben, aber keine Mittel dagegen wissen. Hier ist es übrigens auch nicht Sache des Arztes, sich selbst zu helfen, hier soll der Chemiker oder, genauer ausgedrückt, der Universitätslehrer der Chemie den Knoten lösen.

Der Verf. giebt dem Mediciner Andeutungen, in welchen Fällen er chemische Kenntnisse nöthig hat und wie er sie erwerben soll. Wir treten den bezüglichen Aeusserungen des Verf. bei, indem wir aber zugleich auf das verweisen, was wir in der Besprechung des Kapitels „das akademische Studium" (diese Zeitschrift IV. 284) geltend gemacht haben. Der Arzt muss, wie der Chemiker von Fach, unumgänglich die wissenschaftliche Denkweise der Chemie klar erfasst haben und muss der Kunst, selbst wissenschaftlich-chemisch zu denken, Meister geworden sein, dann erst weiss er, was er zu wissen braucht, um ein tüchtiger Forscher und Arzt zu werden, und was er zu thun hat, um es zu bleiben.

Harnproben auf Eiweiss, Zucker und sonstige Substanzen haben nur für d e n Arzt eine Bedeutung, der alle chemischen Vorgänge des Lebensprozesses und ihren inneren Zusammenhang kennt. Wenn man dem Kranken, der an einer Ueberproduction von Zucker leidet, Kohlehydrate vorenthält, so mag das nationalökonomisch vielleicht richtig sein, wenn man dem schlecht ernährten Kinde Arrow-root, dem anämischen Erwachsenen Bier als vorzügliches Nahrungsmittel empfiehlt, so mag das wohl den practisch-ärztlichen Ueberlieferungen entsprossen sein, aber wie es sich vom physiologisch-chemischen Standpunkt aus rechtfertigen lässt, das ist eine andere Frage.

Wir empfehlen dem Mediciner das intensive Studium der wissenschaftlichen Chemie, denn gerade diese ist nächst der Anatomie die unentbehrlichste Hilfswissenschaft für die rationelle Praxis.

Wer diese Ueberzeugung hat und desshalb mit Ernst ans Studium geht, der kann in zwei Semestern durch consequente Theilnahme an dem Vorlesungs- und Laboratoriumsunterricht, unterstützt durch ein eifriges Privatstudium, einen solchen Einblick in die Chemie gewinnen, dass er sein Wissen in den folgenden Semestern leicht durch Privatstudium allein, trotz der Beschäftigung mit den vielen andern Fächern zu vervollständigen im Stande ist.

Erlenmeyer.

Rosenstiehl. Bemerkung über die Synthese der Glucoside.

(Compt. rend. LIV. 178.)

Meistens werden die Zucker als mehratomige Alkohole betrachtet. Berthelot bewies, dass Mannit ein 6atomiger Alkohol sei, Knop sieht die Glucose als den Aldehyd des Mannits an und Berthelot hält sie für einen 6atomigen Alkohol. Ist diese Betrachtungsweise gerechtfertigt, so müsste man die Glucose $\left.\begin{matrix}C_{12}H_6\\H_6\end{matrix}\right\}O_{12}$ schreiben. Das Benzin würde das Radical der Glucose darstellen und das Trichlorür von Mitscherlich wie dessen Tribromür würden die Chlor- und Bromwasserstoffaether dieses Alkohols sein.

$$\left.\begin{matrix}C_{12}H_6\\Cl_6\end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix}C_{12}H_6\\Br_6\end{matrix}\right\}$$

Man erkennt hieraus die Möglichkeit, das Chlor oder Brom dieser Verbindungen durch Säureradicale zu ersetzen und so Producte zu erhalten, die in Beziehung stehen zu den von Berthelot aus der Glucose dargestellten.

Der Zweck der gegenwärtigen Arbeit ist, die Richtigkeit dieser Vermuthungen zu beweisen.

Wenn man 1 Aeq. Trichlorbenzin auf 6 Aeq. essigsaures Silber, das in Essigsäure gelöst ist, bei 160° 30 Stunden lang einwirken lässt, so erhalte man einen Körper in Lösung, der die alkalische Kupferoxydlösung reducirt. Zur Abscheidung desselben sättigte man die Essigsäure mit kohlensaurem Natron und schüt-

telte mit Aether. Durch Verdampfung dieser ätherischen Lösung erhielt man ein gefärbtes Oel von sehr bitterem Geschmack und ungemein reducirenden Eigenschaften. Dieses Oel scheint ein Gemenge mehrerer Glucoside zu sein; behandelte man dasselbe mehrere Stunden lang auf dem Wasserbade mit verdünnter Schwefelsäure, so wurden hierdurch die am meisten veränderlichen Glucoside zerstört und beim Erkalten schieden sich aus der Schwefelsäure kleine harte Krystalle aus, die leicht durch Thierkohle entfärbt werden konnten. Die Ausbeute war gering, die Krystalle lösten sich in Wasser, Alkohol, Aether, Essigsäure, Chloroform, Benzin, Schwefelkohlenstoff und krystallisirten nur aus der wässrigen Lösung wieder gut aus. Der Körper hatte einen sehr bittern Geschmack, reducirte bei Erwärmung die alkalische Kupferoxydlösung nach Art der Glucoside, mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, entwickelte sich Essigsäure. Seine Analyse lieferte folgende Formel:

$$\left.\begin{matrix} C_{24}H_{12} \\ 3(C_4H_3O_2) \end{matrix}\right\} O_6 \quad Cl_9$$

	Gefunden.	Berechnet.
C	33,72	33,1
H	2,97	3,21
Cl	48,7	48,9

Die Reaction lässt sich in folgender Weise ausdrücken:

$$\left.\begin{matrix} C_{24}H_{12} \\ Cl_{12} \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} 3(C_4H_3O_2) \\ Ag_3 \end{matrix}\right\} O_6 = \left.\begin{matrix} Cl_3 \\ Ag_3 \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C_{24}H_{12} \\ 3(C_4H_3O_2) \end{matrix}\right\} O_6 \; Cl_9.$$

Hiernach würde die Zusammensetzung der Glucose $C_{24}H_{24}O_{24}$ sein, also übereinstimmen mit der von Gerhardt bereits angenommenen Formel.

Veränderte man den beschriebenen Versuch dahin, dass man 2 Aeq. Trichlorbenzin mit 3 Aeq. essigsauren Silbers während 6 Stunden auf 160° erhitzte, so erhielt man durch eine analoge Behandlung ein in kochendem Wasser sehr lösliches Product, welches sich aus dieser Lösung beim Erkalten als ölartige Tropfen ausscheidet. Diese trockenen im Vacuum zu einem durchsichtigen, harten, spröden Firniss, der schon, wie ein wahres Fett, bei einer geringen Hitze schmilzt.

Diese Substanz zeigte im Allgemeinen dieselben Eigenschaften, wie die zuerst beschriebene, sie ist jedoch veränderlicher und es



giebt die Analyse eine grössere Menge Kohlenstoff und Wasserstoff und keine geringere Menge Chlor zu erkennen. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel

$$\left.\begin{array}{l} C_{24}H_{12} \\ 4(C_4H_3O_2) \end{array}\right\} O_8 \quad Cl_8$$

Die Versuchsresultate sind indessen wenig übereinstimmend und es liegt die Vermuthung nahe, dass die untersuchte Substanz ein Gemenge mehrerer Glucoside von ähnlicher Zusammensetzung, wie die sechsfach essigsaure Glucose von Berthelot gewesen ist. Sowohl ihre physikalischen Eigenschaften als auch ihre grosse Zersetzbarkeit lassen nicht die Isolirung eines bestimmten Glucosids erwarten. Die hohe Temperatur bei der man arbeiten muss, sowie die leichte Veränderlichkeit der Glucoside bei Gegenwart eines oxydirenden Salzes, wie dies das essigsaure Silber ist, erklären zur Genüge, wesshalb man nur sehr wenig von diesen Körpern im Verhältniss zu den Mengen der verwendeten Substanzen erhält. Bei zahlreichen Versuchen, die der Verf. anstellte, wurde stets eine beträchtliche Quantität des Silberoxyds zu Metall reducirt und viel Chlorbenzin entging der Reaction; beim Oeffnen der Röhren beobachtete er stets eine bedeutende Entwicklung von Kohlensäure. Möglicherweise lassen sich durch Anwendung resistenterer Silbersalze (wie das buttersaure Silber etc.) Producte erzielen, die sich mehr zur Untersuchung eignen und ausserdem kein Chlor mehr enthalten. Von diesen würde man vielleicht durch entsprechende Reactionen zur eigentliche Glucose übergehen können.

Baudrimont. Ueber die Bereitung von Alkylsulfüren.[1]

(Compt. rend. LIV. 616).

Es ist bekannt, dass Aethylchlorür zur Bereitung einer gewissen Anzahl geschwefelter Aethylverbindungen verwandt wird. Durch die Einwirkung desselben auf die alkoholische Lösung verschiedener Salze, wie Schwefelkalium, Schwefelwasserstoffschwefelkalium, Schwefelcyankalium, sulfokohlensaures Schwefelkalium, er-

1) Alkyl=Alkoholradical (Schlossberger.)

hält man durch doppelte Zersetzung das Schwefeläthyl $C_8H_{10}S_2$, das Mercaptan $C_4H_6S_2$, das Schwefelcyanäthyl $C_6H_5NS_2$ und das sulfokohlensaure Schwefeläthyl $C_{10}H_{10}S_6 = C_8H_{10}S_2, C_2S_4$.

Die Ausbeute an diesen Aethern ist jedoch vielleicht wegen der grossen Flüchtigkeit des Aethylchlorürs, verhältnissmässig eine geringe und daher dachte Verf., statt des Chloräthyls die Jodverbindung anzuwenden, welch' letztere jetzt ebenso leicht zu gewinnen und zu handhaben ist, auch scheinen die Reactionen bei der Anwendung von Jodäthyl schneller und leichter zu verlaufen. Zur Darstellung von Schwefeläthyl z. B. löste Verf. 100 grm. geschmolzenes kaustisches Kali in dem 5-fachen Gewichte 88 procentigen Alkohols auf, theilte die Lösung in zwei gleiche Theile, sättigte den einen mit Schwefelwasserstoff und fügte dann den andern hinzu. Diese Flüssigkeit, die also nur einfach Schwefelkalium enthielt, brachte er in eine tubulirte Retorte von mehr als 1 Liter Inhalt und versah diese mit einer Vorlage, die mit Eis oder sehr kaltem Wasser umgeben war. Er fügte nun zu dem Inhalte der Retorte 50 grm. Jodäthyl, und verschloss hierauf den Tubulus sogleich mit einem Glasstopfen. Die Reaction war sehr lebhaft und die dabei entwickelte Wärme genügte, um einen Theil des durch doppelte Zersetzung gebildeten Schwefeläthyls zu verflüchtigen. Es war oft nothwendig, die Einwirkung durch Eintauchen des Bauches der Retorte in kaltes Wasser zu mässigen. Das gebildete Jodkalium lagerte sich auf dem Boden des Gefässes ab. Sobald sich die Flüssigkeit gehörig abgekühlt hatte, fügte man derselben unter Anwendung jener Vorsichtsmasregel noch 50 grm. Jodäthyl zu und wiederholte diese Operation noch zwei Mal.[1]) Dann destillirte man auf dem Wasserbade so lange ab bis die übergehende Flüssigkeit, in Wasser gebracht, dasselbe nicht mehr trübte. Das Destillat wurde in einer Flasche mit dem 5- bis 6-fachen Volumen Wasser übergossen. Man schüttelte das Gemisch tüchtig um und überliess es dann der Ruhe. Hierbei schied

1) Man hat auf diese Weise in 4 Portionen 200 grm. Jodäthyl, d. h. etwas weniger als 1 Aeq. eingetragen und zuletzt noch einen Ueberschuss von Kaliumsulfür in der Flüssigkeit, wodurch man sicher geht, alles Jodäthyl zu zersetzen.

sich das Schwefeläthyl an der Oberfläche ab, während der Alkohol, der es verunreinigte, im Wasser gelöst blieb. Verf. brachte dann das Ganze in einen Scheidetrichter, den er mit einer Glasplatte bedeckte, um die Verflüchtigung des Aethers zu verhindern. Sobald auch hier die angegebene Trennung der Flüssigkeitschichten eingetreten, liess man das Wasser so vollständig als möglich ab und brachte die Aetherflüssigkeit in einem besonderen Gefäss mit Chlorcalcium zusammen. Das Wasser wurde zur Sammlung der etwa zurückgehaltenen Aethertheile umgeschüttelt und in einem Destillirapparate auf dem Wasserbade gegen 73° erwärmt, um dieselben noch zu gewinnen.

Auf diese Weise erhalte man einen sehr reinen Aether in einer Menge, die einem Viertel des Gewichts vom angewandten Jodäthyl entspricht.

Ersetzt man die alkoholische Lösung von einfach Schwefelkalium durch Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium, so erhalte man durch Befolgung des obigen Verfahrens mit Leichtigkeit das Aethylmercaptan. Bei Anwendung einer alkoholischen Lösung von Schwefelcyankalium gewinne man ebenso das Schwefelcyanäthyl. Zur schnelleren Abscheidung dieses Products, welches ein spec. G. von 1.02 hat, bedient man sich statt des Wassers besser einer gesättigten Lösung von Kochsalz. Bei der Destillation muss man den Siedepunkt des Aethers, der bei 146° liegt, im Auge behalten. Das erste Destillat bis zu jenem Temperaturgrade ist also Alkohol.

Lässt man weiterhin auf eine mit Schwefelkohlenstoff gesättigte verdünnte Lösung von einfach Schwefelkalium Jodäthyl in der Wärme einwirken, so resultirt sulfokohlensaures Schwefeläthyl $C_8H_{10}S_2$, C_2S_4, welches sich gleicherweise auf den Zusatz von 5 oder 6 Vol. Wasser abscheidet. Dieser Aether, der sich in Folge seiner grösseren Dichtigkeit am Boden ablagert, wird geschieden, über Chlorcalcium rectificirt und bei 240 ° abdestillirt. Jodmethyl liefere in allen den angeführten Verhältnissen entsprechende Resultate, wie sein Homologes. Doch müsse man zur Lösung der Metallsalze auch Methylalkohol verwenden, weil bei der Anwesenheit von Aethylalkohol complicirte Processe und wie es

scheint gemischte Sulfüre entstehen, die der Verf. später zu beschreiben gedenkt. Er hat bei Vermeidung jener Complicationen das Schwefelmethyl, das Methylmercaptan, das Schwefelcyanmethyl und sulfokohlensaures Schwefelmethyl gewonnen. Die Methode würde sich ohne Zweifel auch auf die Amylreihe und andere correspondirende Reihen anwenden lassen.

Seekamp. Ueber die Zersetzung der Oxalsäure durch das Sonnenlicht.

(Ann. Chem. Pharm. CXXII, 113.)

Dass Oxalsäure auf gewisse Metallsalze reducirend wirke, war schon lange bekannt. Döbereiner,[1]) Ebelmen,[2]) Draper[3]) u. A. haben in dieser Beziehung Versuchsresultate mitgetheilt. Zuletzt untersuchten Nièpce de St. Victor und Corvisart[4]) bei Gelegenheit ihrer Experimente über die Wirkung des Lichts auf organische Substanzen auch das Verhalten der Oxalsäure im Licht. Sie fanden, dass eine dem Licht ausgesetzte Oxalsäurelösung eine Goldlösung rascher reducirt als vor der Insolation, ferner, dass eine 4procentige Oxalsäurelösung mit einer 1procentigen salpetersauren Uranoxydlösung, welche weder beim Sieden, noch bei 40 Stunden langem Erhalten in der Brutwärme eine Veränderung erleidet, augenblicklich unter Entwicklung von Kohlenoxyd sich zu zersetzen beginnt, wenn man dem Licht nur momentan den Zutritt gestattet. Von gleichzeitig gebildeter Kohlensäure, die Ebelmen bei der Zersetzung des salpetersauren Uranoxyds beobachtete, erwähnen die genannten Herren Nichts. Verf. hat desshalb diese Versuche wiederholt, indem er 5procent. Oxalsäurelösungen, denen 1 Proc. salpeters. Uranoxyd zugesetzt war, anwendete. Weder im Dunkeln noch bei 24stündigem Erhitzen im Wasserbade zeigte sich eine Veränderung, dem Lichte ausgesetzt, entwickelte die Flüssigkeit sogleich Gasblasen und zwar im

---

1) Schweigger, Journ. LXII. 90.
2) Ann. chim. phys. (3) 5. 189. Ann. Chem. Pharm. XLIII. 294.
3) Phil. Mag. Sept. 1857. 161. Dingl. pol. J. 146. 29.
4) Compt. rend. Sept. 1859, 21. Ann. chem. pharm. CXIII, 114.

directen Sonnenlicht mit solcher Heftigkeit, dass an einem Julimorgen aus 100 CC Flüssigkeit 22 CC Gas aufgefangen wurden. Die Flüssigkeit nimmt dann nach und nach eine grüne Farbe an, es scheidet sich ein grünes krystallinisches Pulver ab und die Gasentwicklung hört auf, wenn die Flüssigkeit farblos geworden ist. Sie reagirt dann sauer, enthält aber keine Oxalsäure mehr. Das aufgefangene Gas bestand nach des Verf. Analyse aus

Kohlensäure	56,65	=	57,1
Kohlenoxyd	42,56	=	42,9
	99,21		100,0

Das abgeschiedene grüne Pulver wurde als oxalsaures Uranoxydul erkannt. Unter dem Mikroscop betrachtet, besteht es aus quadratischen Säulen. Die abfiltrirte Flüssigkeit enthielt neben Salpetersäure eine flüchtige organische Säure. Um diese letztere rein zu gewinnen, setzt der Verf. eine Flüssigkeit dem Lichte aus, welche statt des salpeters. Uranoxyds eine gleiche Menge des oxalsauren Salzes enthielt. Nach Aufhören der Gasentwicklung wurde die filtrirte Flüssigkeit mit kohlens. Natron neutralisirt, das Filtrat vom Uranoxydulhydrat zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Schwefelsäure destillirt. Die erhaltene flüchtige Säure wurde von dem Verf. als Ameisensäure erkannt. Verf. schliesst aus seinen Versuchen, dass die Oxalsäure durch das Sonnenlicht zwar in Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser zerlegt wird, dass ein Theil des Kohlenoxyds aber sich im Status nascens mit Wasser zu Ameisensäure verbindet.

Verf. erwähnt am Schlusse seiner Abhandlung, dass Kohlenoxyd in Wasser gelöst, gewisse Metallsalze z. B. eine neutrale Goldlösung unter Bildung von Kohlensäure reducire und dass die Bernsteinsäure ebenfalls im Lichte zersetzt wird. Er verspricht später Näheres darüber mitzutheilen.

Scheurer-Kestner. Ueber salpetersaures Eisenoxyd.

(Compt. rend. LIV. 614.)

Als der Verf. eine Lösung von salpetersaurem Eisenoxyd bei mässiger Wärme concentrirte und dann in die Kälte stellte, erhielt

er daraus eine krystallinische Masse, welche von der Mutterlauge befreit, farblos erscheint und nach den Versuchen des Verf. die Zusammensetzung

$$\overset{VI}{Fe}6NO_2O_6 + 2H_2O$$ [1])

hatte.

Aus der Mutterlauge setzten sich nach einiger Zeit farblose prismatische Krystalle ab, welche die Zusammensetzung des von Wildenstein[2]) analysirten Salzes zeigten:

$$\overset{VI}{Fe}6NO_2O_6+12H_2O$$

Aus früheren und neueren Versuchen des Verf. geht hervor, dass sich am gewöhnlichsten das Salz mit 18 Mol. Wasser bildet, dass man aber dasjenige mit 12 Mol. und selbst Eins mit 2 Mol. Wasser erhält, wenn man die Lösung auf dem Wasserbad eindampft.

Dr. F. Goppelsröder. **Beiträge zum Studium der Salpeterbildung.**

(Pogg. Ann. CXV. 125.)

Der Verfasser hat vierundzwanzig Mauerkalke von der Wand eines Kuhstalles auf ihren Gehalt an Nitriten und Nitraten untersucht. Von diesen 24 Proben enthielten 5 nur Nitrate, die andern alle auch zugleich Nitrite. An den verschiedensten Stellen der Aussenseite der Kuhstallwand fanden sich Mauerkalke, welche eine grosse Menge Nitrite und nur wenige Nitrate enthielten, während an der Innenseite, wo der Luftwechsel lange nicht so regelmässig stattfand nur Nitrate und keine Nitrite oder wenigstens nur wenige Nitrite auftraten.

Um über die Zeit in welcher die Bildung der Nitrite und Nitrate erfolgt einigen Aufschluss zu bekommen, stellte der Verf.

---

1) Der Verf. nimmt bekanntlich 1 At. Eisen ($\overset{VI}{Fe}$) mit Wurtz zu 112 an. E.

2) Diese Zeitschr. V, 143.

am 29. Juli 1861 in einem Kuhstall einen Teller auf, welcher gewöhnlichen, durch öfteres Auskochen mit Wasser von jeder Spur Nitriten und Nitraten befreiten Mauerkalk enthielt. Am 11. August fand Verf. noch keine Spur von Nitrit oder Nitrat, aber am 19. August konnten schon reichliche Mengen von Nitriten und noch mehr von Nitraten nachgewiesen werden.

Dass bei der Bildung des Mauerfrasses der Nitratbildung immer Nitritbildung vorausgeht, kann der Verf. noch nicht „mit mathematischer Sicherheit beweisen." Er hat jedoch Versuche angestellt, welche deutlich zeigten, dass der Nitratbildung Nitritbildung vorausging.

Frischer, normaler Menschenharn, welcher keine Spur einer Reaction auf Nitrite oder Nitrate zeigte, aber alkalisch reagirte und eine schwache Reaction auf Ammoniak erkennen liess (normal?) wurde am 26. Juli der Einwirkung des Sauerstoffs ausgesetzt, am 27. Morgens 8 Uhr fand Verf. bereits eine ziemliche Menge Nitrite darin vor. Bei fortdauerndem Aussetzen an die Luft beobachtete Verf. nach längerer Zeit einen Punkt, bei welchem keine Spur mehr von Nitriten, aber eine reichliche Menge von Nitraten nachzuweisen war. Liess er den Harn längere Zeit in einem verschlossenen Gefässe stehen, so konnte er nach Monaten nur Ammoniak nachweisen. Brachte er diesen Harn dann an die Luft, so erfolgte die Bildung von Nitriten weit langsamer als bei dem frischen Harn.

Weiter hat der Verf. gefunden, dass gewisse besonders humusreiche Ackererden in eminentem Grade die Eigenschaft haben, Nitrate zu Nitriten zu reduciren.

Die Runkelrübe enthalte eine grosse Menge von Nitraten, aber keine Spur von Nitriten. Sie besitzt nach des Verf. Versuchen während ihres Wachsthums das Vermögen Nitrite mit denen man sie begiesst, in Nitrate überzuführen. Lässt man aber reife Runkelrübe in Scheiben zerschnitten an der Luft austrocknen bis sie schwärzlich aussieht, so sieht man den Nitratgehalt nach und verschwinden und dafür Nitrite auftreten, bis schliesslich nur die letzteren vorhanden sind.

Reinigung des Fuselöls.

Apotheker Hirsch verfährt in folgender Weise: Das rohe Fuselöl wird mit seinem gleichen Volumen gesättigter Kochsalzlösung geschüttelt, nach der schnell erfolgten Trennung beider Flüssigkeiten mit Hülfe des Hebers oder Scheidetrichters abgenommen und mit neuen Portionen Kochsalzlösung nach jedesmaliger Abscheidung so oft aufs Neue behandelt, als das Oel dadurch noch eine bemerkbare Verminderung seines Volumens erfährt, so lange ihm also die Kochsalzlösung noch Alkohol entzieht. Ein drei- bis viermaliges Auswaschen ist dazu völlig ausreichend; doch ist dem Verf. die absolute Entfernung des sämmtlichen Alkohols auf diese Weise oder durch nachfolgendes Auswaschen mit Wasser nicht gelungen. Die Trennung der letzten, immer nur geringen Spuren von Alkohol erfolgt aber leicht, wenn man das gewaschene Oel mit der drei- bis vierfachen Menge Wassers in eine Destillirblase giesst und über freiem Feuer oder mittelst Dampf ganz nach der Art wie ätherische Oele rectificirt. Hierbei gewinnt die Verwandtschaft des Wassers zum Alkohol die Oberhand, der wässerige Theil des Destillats enthält die ganze Alkoholmenge und das Fuselöl geht mit grosser Leichtigkeit farblos und frei von Alkohol über, ohne die Atmosphäre in auffallender Weise mit seinem unleidlichen Geruch zu erfüllen. Bemerkenswerth ist bei dieser Destillation, dass das Oel von Anfang bis Ende seiner relativen Menge nach gleichmässig übergeht, und ganz plötzlich ein Zeitpunkt eintritt, wo nur noch reines Wasser ohne jede Spur von Oel destillirt. Hiemit hängt es zusammen, dass die zur Destillation benutzten Metallgeräthe nach beendeter Arbeit kaum merklich nach Fuselöl riechen, und weit leichter als nach der Destillation irgend eines aromatischen Wassers zu reinigen sind. Mit der Trennung des Oeles vom Wasser ist die ganze Arbeit beendigt, und als Ausbeute erhält man die ganze Quantität von reinem Oele, die in dem Rohmaterial enthalten war, mit Ausnahme der höchst unbedeutenden Menge, welche in die Waschflüssigkeiten übergegangen ist. Auch diese ist mit Leichtigkeit zu gewinnen, wenn man nach beendeter Rectification die Waschflüssigkeiten in die Blase nachgiesst und weiter destillirt, wobei noch eine Quantität schwacher Alkohol, an Werth etwa dem verwendeten Kochsalz entsprechend, gewonnen wird. So lässt sich in einem Tage leicht mit wenig Kosten, geringer Mühe und ohne Verlust an Material eine grössere Menge reines Fuselöl gewinnen, als man überhaupt mit einem Male in einer Retorte zu behandeln im Stande wäre.

Notiz über die Hydurilsäure.

Von *Adolf Baeyer.*

In den Annalen d. Chem. und Pharm. CXIX, 128 habe ich angegeben, dass die von Schlieper entdeckte Hydurilsäure durch Erhitzen von Dialursäure in Glycerin entsteht. Weitere Untersuchungen über diese Substanz haben nun gezeigt, dass sowohl die dort angegebene als die von Schlieper aufgestellte Formel falsch ist, und dass die Zusammensetzung der Hydurilsäure viel einfacher ist, als es danach scheinen wollte.

Die Entstehung der Hydurilsäure aus der Dialursäure beim Erhitzen in Glycerin findet nach folgender Gleichung statt:

$$\underset{\text{Dialursäure}}{5N_2C_4O_4H_4} = \underset{\text{Hydurils. Ammon.}}{2N_4C_8O_6H_5(NH_4)} + 3CO_2 + CH_2O_2$$ [1])

Die Dialursäure verwandelt sich dabei in ein körniges Pulver, welches das saure Ammoniumsalz der Hydurilsäure ist, die Kohlensäure entweicht, und die Ameisensäure bleibt zum grossen Theil beim Glycerin, woraus sie leicht durch Destillation mit Wasser erhalten werden kann.

Zur Bildung der Hydurilsäure werden, wie man aus der folgenden Gleichung sieht, eigentlich nur vier Dialursäure verwandt, die fünfte wird zum Theil oxydirt und zerfällt dabei in die Elemente:

$$\underset{\text{Dialursäure}}{4N_2C_4O_4H_4} = \underset{\text{Hydurilsäure}}{2N_4C_8O_6H_6} + 2H_2O + 2O$$

$$N_2C_4O_4H_4 + 2H_2O + 2O = 2NH_3 + 3CO_2 + CH_2O_2$$

Das entstehende Ammoniak vereinigt sich mit der Hydurilsäure zu dem sauren Salze $N_4C_8O_6H_5(NH_4)$.

Diese neue Zersetzungsweise der Dialursäure steht übrigens in einem sehr einfachen Verhältniss zu der Bildung des Alloxantins

1) $H = 1$, $O = 16$, $C = 12$.

aus derselben. Wie nämlich bei der Entstehung von Alloxantin Sauerstoff aufgenommen wird, so wird bei der Entstehung der Hydurilsäure Sauerstoff abgegeben, beide Male unter Austritt von Wasser:

$$\underset{\text{Dialursäure}}{2N_2C_4O_4H_4} + O = \underset{\text{Alloxantin}}{N_4C_8O_8H_6} + H_2O$$

$$\underset{\text{Dialursäure}}{2N_2C_4O_4H_4} - O = \underset{\text{Hydurilsäure}}{N_4C_8O_6H_6} + H_2O$$

Die Zusammensetzung der Hydurilsäure und des Alloxantins unterscheidet sich also, wie man sieht, nur durch 2 Atome Sauerstoff, die jene Substanz weniger enthält, und man kann dieselbe vielleicht auch wie das Alloxantin als eine Addition eines Alloxans und einer Dialursäure betrachten:

$$\underset{\text{Alloxantin}}{N_4C_8O_8H_6} = \underset{\text{Alloxan}}{N_2C_4O_4H_2} + \underset{\text{Dialursäure}}{N_2C_4O_4H_4}$$

$$\underset{\text{Hydurilsäure}}{N_4C_8O_6H_6} = N_2C_4O_3H_2 + N_2C_4O_3H_4$$

Diese letzteren Körper würden einer Reihe angehören, die der Alloxanreihe parallel lauft, aber 1 Atom Sauerstoff weniger enthält, und also sich von dieser grade ebenso unterscheidet wie die Hydantoin- von der Parabanreihe.

Diese Beziehungen gewinnen noch dadurch an Interesse, dass man eine Substanz kennt, die sich von der Harnsäure ebenfalls durch einen Mindergehalt von einem Atom Sauerstoff unterscheidet, nämlich das Xanthin, und es ist nicht unwahrscheinlich, dass das Xanthin zu der Hydurilsäure und dem Hydantoin in demselben Verhältniss steht, wie die Harnsäure zur Alloxan- und Parabangruppe. In der folgenden Tabelle ist die Harnsäure- und die Xanthinreihe neben einander gestellt; es enthält jedes Glied der letzteren ein Atom Sauerstoff weniger wie das entsprechende Glied der Harnsäurereihe.

Harnsäure.	Xanthin
$N_4C_5O_3H_4$	$N_4C_5O_2H_4$
Alloxangruppe	Hydurilgruppe
Alloxan $N_2C_4O_4H_2$	$N_2C_4O_3H_2$ unbekannt.
Alloxantin $N_2C_4O_4H_2 + N_2C_4O_4H_4$	$N_2C_4O_3H_2 + N_2C_4O_3H_4$ Hydurilsäure
Dialursäure $N_2C_4O_4H_4$	$N_2C_4O_3H_4$ unbekannt.

Parabangruppe	Hydantoingruppe
Parabansäure $N_2C_3O_3H_2$	$N_2C_3O_2H_2$ unbekannt.
Leukotursäure $N_2C_3O_3H_2 + N_2C_3O_3H_4$	$N_2C_3O_2H_2 + N_2C_3O_2H_4$ Allitursäure
Allantursäure $N_2C_3O_3H_4$	$N_2C_3O_2H_4$ Hydantoin.

Ob die Hydurilsäure auch ihrem chemischen Verhalten nach als ein Alloxantin angesehen werden kann, ob das Xanthin wirklich die Harnsäure derselben ist und ob hier vielleicht ähnliche Isomerien statt finden, wie zwischen der Harnsäure und der Pseudoharnsäure, sind Fragen die mich augenblicklich beschäftigen. —

Die Hydurilsäure ist eine zweibasische Säure. Das durch Erhitzen der Dialursäure in Glycerin erhaltene körnige Pulver ist das saure Ammoniumsalz derselben. Dieses löst sich leicht in Ammoniak und giebt das neutrale Salz. Die freie Säure erhält man durch Fällen einer kalten wässrigen Lösung des neutralen Ammoniumsalzes mit Salzsäure, der zuerst entstehende amorphe Niederschlag verwandelt sich in Berührung mit überschüssiger Salzsäure in Krystalle. Aus der freien Säure kann man leicht die verschiedenen Salze darstellen, wenn man dagegen zu diesem Zwecke das Ammoniumsalz anwendet, so erhält man in der Regel Doppelsalze. Das Barytsalz erhält man z. B. durch Fällen einer Hydurilsäure-Lösung mit essigsaurem Baryt als amorphen Niederschlag, der sich nach einiger Zeit in Krystalle verwandelt.

Die Formeln dieser Substanzen sind folgende:

Hydurilsäure	$N_4C_8O_6H_6 + 2aq$ und $+ 4aq$
Hydurilsaures Ammonium	$N_4C_8O_6H_5(NH_4)$
Hydurilsaures Biammonium	$N_4C_8O_6H_4(NH_4)_2 + 2aq$ und $+ 4aq$
Hydurilsaures Bibaryum	$N_4C_8O_6H_4Ba_2 + 2aq.$

Die Hydurilsäure giebt mehrere interessante Zersetzungsproducte denen ich zunächst meine Aufmerksamkeit widmen werde.

Berlin, im April 1862.

Ueber einige Derivate der Chrysophansäure.

Von Warren De la Rue und Hugo Müller.

In einer vor mehreren Jahren an die chem. Society gemachten Mittheilung [1]) haben wir einige Versuche besprochen, welche wir mit einigen Bestandtheilen der Rhabarber anstellten. Die in jener Abhandlung beschriebene Darstellung der Chrysophansäure gab uns ein bequemes Mittel an die Hand, eine grössere Menge dieses Körpers darzustellen und wir wurden dadurch veranlasst, die chem. Untersuchung der Chrysophansäure weiter zu verfolgen. Durch anderweitige Arbeiten jedoch abgehalten, blieb jene Untersuchung unvollendet, und da voraussichtlich die Beendigung derselben auch vorläufig unterbleiben muss, so wollen wir hier das Wesentliche der damals erhaltenen Resultate mittheilen, insofern dieselben als Beiträge zur Charakteristik der Chrysophansäure einiges Interesse bieten dürften.

Nachdem wir uns überzeugt hatten, dass es kaum möglich sein wird, salzartige Verbindungen der Chrysophansäure mit Metallen zu erhalten, deren Analyse eine Garantie für die Annahme der einen oder andern Formel für Chrysophansäure geben könnte, versuchten wir zunächst die Einwirkung des Benzoylchlorids auf Chrysophansäure.

Chrysophansäure löst sich in erwärmtem Benzoylchlorid in jeder Menge, ohne davon angegriffen zu werden; wird jedoch die Lösung bis nahe zum Kochpunkt des Chlorbenzoyls erwärmt, so tritt eine Reaction ein, welche sich durch Entwickelung von Chlorwasserstoff bemerklich macht. Ist die Reaction beendigt, so erstarrt beim Erkalten, wenn kein zu grosser Ueberschuss von Chlorbenzoyl angewandt wurde, das Product zu einer faserig krystallinischen Masse. Durch Auflegen auf Filtrirpapier und nachherige Behandlung mit kaltem Alkohol lässt sich das überschüssige Benzoylchlorid entfernen. Die neue Verbindung ist von strohgelber Farbe und besitzt starken Seidenglanz. In Alkohol, selbst wenn

1) Chem. Soc. Quart. J. X.; Journ. prakt. Chem. Bd. LXXII. S. 443. Jahresbericht 1857.

kochend, ist dieselbe nur schwierig löslich, dagegen löst sie sich leicht in Benzol und krystallisirt daraus in langen prismatischen Krystallen von grosser Schönheit. Da die aus Benzol krystallisirten Krystalle wegen der Flüchtigkeit des Benzols beim Herausnehmen aus der Mutterlauge leicht trübe werden, so ist es, um schöne Krystalle zu erhalten, am zweckmässigsten, eine Mischung von Benzol mit Amylalkohol oder absolutem Alkohol anzuwenden.

Die Krystalle sind lange unregelmässig sechsseitige Prismen mit undeutlichen schiefen Endflächen. Die Analyse ergab 74. 9 Kohlenstoff und 3. 9 Wasserstoff, woraus sich zwar ergiebt, dass 2 At. Benzoyl für 2 At. Wasserstoff in die Chrysophansäure eingetreten sind, aber es entscheidet dieses Resultat nicht mit Bestimmtheit, ob $\text{Є}_{10}H_6(\text{Є}_7H_5\Theta)_2\Theta_3$ oder $\text{Є}_{14}H_8(\text{Є}_7H_5\Theta)_2\Theta_4$ die Formel für die Benzoyl-Chrysophansäure ist.

Die Benzoylchrysophansäure schmilzt bei 200° C. zu einer dunkelgelben Flüssigkeit, welche beim Erkalten krystallinisch erstarrt, in höherer Temperatur entwickelt sie gelbe Dämpfe und zersetzt sich unter Verbreitung eines dem Benzoylaldehyd ähnlichen Geruchs. Weder Ammoniak, noch kaustische Alkalien zeigen eine Einwirkung auf diese Substanz, und wenn vollkommen rein, so bringen diese Reagentien nicht die charakteristische Reaction der Chrysophansäure zum Vorschein. Bei längerem Kochen mit Kalilösung von 1. 5 spec. Gew. zeigt sich allmälig rothe Färbung. Alkoholische Kalilösung zersetzt die Benzoylchrysophansäure augenblicklich. Aus der mit Wasser versetzten Lösung scheiden Säuren die Chrysophansäure mit ihren ursprünglichen Eigenschaften aus; während die Lösung mit Aether behandelt, an diesen Benzoësäure abgiebt. Ganz ähnlich wie alkoholische Kalilösung wirkt concentr. Schwefelsäure auf Benzoylchrysophansäure.

Aehnlich dem Benzoylchlorid wirkt auch das Acetylchlorid auf Chrysophans., wenn damit in einer Röhre eingeschlossen und diese im Wasserbad erhitzt wird. Die Acetylchrysophansäure ist schwieriger rein zu erhalten, und obwohl krystallisirbar, ist diese Verbindung nicht so charakteristisch wie die vorhergehende.

Mit Phosphorchlorid, gelinde erhitzt, bildet die Chrysophansäure einen Körper, der sich wie das Chlorid des Chrysophan-

säureradicals verhält. Dieser Körper ist in kaltem Wasser mit gelber Farbe löslich. Beim Kochen oder Erwärmen einer solchen Lösung wird Chrysophans. regenerirt, welche sich hierbei krystallinisch und mit allen ursprünglichen Eigenschaften ausscheidet.

Concentrirte Salpetersäure löst die Chrysophansäure zu einer dunkelgelben Flüssigkeit. Wird die Lösung erwärmt, so scheidet sich nach kurzer Zeit unter geringer Gasentwicklung ein gelber krystallinischer Körper aus.

Rauchende Salpetersäure löst ebenfalls Chrysophansäure mit grosser Leichtigkeit, selbst ohne Anwendung von Wärme Diese Lösung scheidet nach einigen Tagen ziemlich grosse blättrige Krystalle aus. Zusatz von Wasser scheidet noch mehr dieses krystallinischen Körpers aus. In der sauren Mutterlauge lässt sich ausser Salpetersäure kein anderer Körper auffinden. Die weitere Untersuchung hat gezeigt, dass dieser Körper identisch mit der aus Aloë dargestellten Chrysamminsäure ist. Wir haben zum Vergleich die Chrysamminsäure aus Aloë dargestellt und in der ausführlichen Untersuchung der Salze haben wir vollständige Uebereinstimmung mit denjenigen der Chrysamminsäure aus Chrysophansäure gefunden. Bei dieser vergleichenden Untersuchung leistete uns besonders auch die Beobachtung der Krystallform wesentliche Dienste, nachdem wir gefunden, dass die meisten Chrysamminsäure-Salze verhältnissmässig leicht in warmem Alkohol löslich sind und hieraus in besonders schönen Krystallen mit prächtigem Farbenglanz erhalten werden können. Die Ca-, Ba-, Mg-, Mn- und Cu-Verbindungen krystallisiren gewöhnlich in den für den Gyps so charakteristischen Durchkreuzungszwillingen und Schwalbenschwanzformen. Zuweilen erscheinen dieselben, besonders die Mg-Verbindung in vierseitigen dünneren Blättern, an welchen sich aber durch, an den vier Seiten einspringende, Winkel die Zwillingsbildung erkennen lässt.

Wie die Chrysophansäure, so wird auch die Chrysamminsäure durch Benzoylchlorid in der Wärme in eine Benzoylverbindung verwandelt, welche in kleinen prismatischen Krystallen sich ausscheidet und sich der Benzoylchrysophansäure ganz analog ver-

hält. Die Benzoylchrysamminsäure ist in den meisten Lösungsmitteln fast unlöslich.

Die Chrysamminsäure, welche in den gewöhnlichen Lösungsmitteln nur sehr schwierig löslich ist, löst sich leichter in concentr. Essigsäure (Eisessig) und es scheiden sich aus einer solchen Lösung deutliche Krystalle aus, welche aber nicht reine Chrysamminsäure, sondern eine Verbindung mit Essigsäure sind.

Die merkwürdige Verbindung hält sich unverändert an der Luft und im Exsiccator über Schwefelsäure oder kaustischem Kalk; doch verliert dieselbe über 100° C. erhitzt allmälig alle Essigsäure. Mehrere Analysen gaben einen Gehalt von 21. 5 % Essigsäure.

Die Bildung der Chrysamminsäure aus Chrysophansäure lässt vermuthen, dass diese Körper in naher Beziehung zu einander stehen, und es tritt dies noch auffallender hervor, wenn man die Formel der Chrysamminsäure $C_7H_2(NO_2)_2O_2$ mit der der Chrysophansäure ($C_{14}H_{10}O_4$) (Gerhardt) vergleicht. Verdoppelt man die Formel der Ersteren, so hat man $C_{14}H_4(NO_2)_4O_4 = C_{14}H_{10}O_4 - H_2$ in welchem H_4 durch $(NO_2)_4$ vertreten sind. Es scheint jedoch wahrscheinlicher, dass die Formel der Chrysamminsäure $C_{14}H_6(NO_2)_4O_4$ ist, wonach sie auch zweibasisch sein müsste. Es findet diese Ansicht eine Stütze in der Zusammensetzung der Benzoylchrysophansäure $C_{14}H_8(C_7H_5O)_2O_4$, welche dem Acetyl-Benzoylanhydrid analog constituirt betrachtet werden kann.

Leider stimmen die bis jetzt gemachten Analysen der Chrysophansäure besser mit der Formel $C_{10}H_8O_3$ als mit $C_{14}H_{10}O_4$ und es muss daher die Entscheidung über den Zusammenhang der Chrysamminsäure mit der Chrysophansäure der Fortsetzung dieser Versuche überlassen bleiben.

Notiz über Phosphorchlorid.

Von Hugo Müller.

Bekanntlich wird schon seit längerer Zeit Phosphorchlorid in einigen chemischen Fabriken dargestellt und in den Handel gebracht, welches wenn sorgfältig bereitet Nichts zu wünschen übrig

lässt. Unlängst habe ich jedoch die unangenehme Erfahrung gemacht, dass dieses Präparat zuweilen in einem Zustand verkauft wird, in welchem es geradezu gefährlich ist, und ich nehme daher Veranlassung, die Aufmerksamkeit der Chemiker auf diesen Gegenstand zu lenken.

Fast allgemein stellt man jetzt grössere Quantitäten von Phosphorchlorid dar, indem man eine Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff mit trocknem Chlor sättigt und dann den Schwefelkohlenstoff abdestillirt. Diese Methode, welche für die Darstellung im Grossen manche Vortheile bietet, liefert aber, wenn nicht mit Sorgfalt ausgeführt, ein Product, welches aus einem Gemenge von Phosphorchlorid und Phosphor besteht. Dieses ist besonders dann der Fall, wenn die Phosphorlösung zu concentrirt und im Anfang der Operation, noch ehe aller Phosphor in Chlorür verwandelt ist, zu stark abgekühlt wird. Es scheidet sich unter solchen Umständen ein Gemenge von regulinischem Phosphor mit Phosphorchlorid aus, welches aber schon im Aeussern sich durch sein fahles wachsähnliches Ansehen von dem strohgelben glänzend krystallinischen reinen Phosphorchlorid unterscheidet. Begnügt man sich nun damit, den Schwefkohlenstoff einfach von der ausgeschiedenen Kruste abzugiessen, und ohne zur Entfernung desselben Wärme anzuwenden, so hält sich ein solches Präparat zwar unter Umständen längere Zeit unverändert, aber nach einiger Zeit verflüssigt sich dasselbe allmälig unter Bildung von Phosphorchlorür. Wie sich aber leicht einsehen lässt, kann ein solches Gemisch, besonders wenn es vielen freien Phosphor enthält, dadurch gefährlich werden, dass durch geringe Temperaturerhöhung eine heftige Reaction zwischen dem Phosphor und Phosphorchlorid eintreten kann. Abgesehen davon ist aber ein solches Präparat für die gewöhnlichen Zwecke ganz unbrauchbar. Ich habe unlängst nach einander aus zwei chemischen Fabriken in Deutschland Phosphorchlorid erhalten, welches dieser Art war und es war nur einem glücklichen Umstand zu verdanken, dass die freiwillige Entzündung und das Umherschleudern des Inhalts einer der Flaschen nicht die Zerstörung meines Laboratoriums zur Folge hatte.

Ich glaube, dass selbst für die Darstellung im Grossen es am zweckmässigsten ist, zuerst Phosphorchlorür darzustellen und dieses dann durch weitere Behandlung mit Chlor in Chlorid zu verwandeln. Diese Umwandlung geschieht am besten in weithalsigen geräumigen Gläsern, auf deren Hals man mittelst eines Rings eine durchbohrte Kautschuckplatte fest aufgeschraubt hat, durch welche das Chlor eingeleitet wird.

Das Phosphorchlorür lässt sich leicht in jeder Quantität darstellen, indem man mit einer kleinen Quantität des Chlorürs beginnend in demselben eine entsprechende Menge Phosphor auflöst und dann Chlorgas einleitet, bis alles in Chlorür verwandelt ist, dann von Neuem Phosphor einträgt und mit Chlor bis zur Chlorürbildung sättigt und so fort bis die nöthige Quantität des Chlorürs gebildet ist. Es vertritt in dieser Methode das Phosphorchlorür die Stelle des Schwefelkohlenstoffs und es lässt sich mit geringer Uebung die Operation leicht leiten. Die Anwendung des Schwefelkohlenstoffs hat ausserdem noch den Nachtheil, dass er leicht zur Bildung eines schwefelhaltigen Products Veranlassung geben kann, da bekanntlich, wenn auch langsam in der Kälte, aber merklich in der Wärme, der Schwefelkohlenstoff durch Phosphorchlorid zersetzt wird.

Ueber die Verwandtschaft der mehraffinen Atome;

Von Prof. Dr. A. Butlerow.

[Von dem Verfasser übersetzt aus den Denkschriften (Utschenuja Sapiski) der Kasan'schen Universität].

(Eingesandt am 25. April 1862.)

In meiner Abhandlung über die chemische Structur,[1]) habe ich die Bemerkung gemacht, dass bei der Betrachtung der Verbindungen mehratomiger Elemente mit den Einatomigen, man dahin geführt ist, die Affinitätseinheiten der Ersteren je nach ihrer Wirkung von einander zu unterscheiden.

---

1) Diese Zeitschrift IV. 1861. S. 549.

Die einfachsten und die gewöhnlichsten Verbindungen der mehraffinen Elemente, die Isomerie der Kohlenwasserstoffe u. s. w. führen uns schon zu dieser Annahme. In der That, es existiren wenigstens zwei isomere Körper von der Formel C_2H_6, — Methyl und Aethylwasserstoff; nun, da der Wasserstoff in allen seinen Verbindungen nur mit 1 Affinitätseinheit auftritt, so muss hier nothwendigerweise die Verwandtschaft des Kohlenstoffes als Ursache des Zusammenhaltens beider Kohlenstoffatome in dem complexen Molecül angesehen werden, und als naturgemässe chemische Erklärung der Isomerie beider genannten Körper erscheint, wie ich glaube, die Annahme, dass die Affinitätseinheiten, welche die Kohlenstoffatome verbinden, nicht dieselben in beiden Fällen sind.

Der Stickstoff, der mit 4 At. Wasserstoff und 1 At. Chlor sich vereinigen lässt, giebt keine Verbindungen von den Formeln Cl_5N,—H_5N, und es ist anzunehmen, dass die Ursachen, welche die Vereinigung des 5-affinen Stickstoffes mit Wasserstoff und Chlor bewirken, für jedes in Verbindung tretende Atom dieser Elemente nicht dieselben bleiben. —

Weiter oben habe ich gesagt, dass die Annahme der Verschiedenheit der Affinitätseinheiten eine naturgemässe chemische Erklärung einiger Erscheinungen sei, und wirklich, indem ich diese Hypothese vorschlage, muss ich zugleich, mich auf meine Abhandlung über die chemische Structur beziehend, daran erinnern, dass ich weit davon entfernt bin, in dieser Annahme wie in dem Begriffe der chemischen Structur, dessen Theil sie ausmacht, — die einzige Ursache zu sehen, welche die Bedeutung eines in einem zusammengesetzten Molecül sich befindenden Atoms bedingt. — Dagegen halte ich für besonders nothwendig den Einfluss zu erwähnen, welchen die Natur der die Affinität theilweise bindenden Atome, auf die Natur des anderen Theiles der demselben mehraffinen Körper gehörenden Affinität ausübt (s. üb. d. ch. Structur S. 553). — Ich muss sogar bemerken, dass diese Verschiedenheit der Affinitätseinheiten vielleicht durch den genannten Einfluss allein bedingt wird; wir kennen z. B. die Körper CH_4,CO_2 und zugleich ist es sehr wahrscheinlich, dass die Verbindung CH_2O gar nicht existiren kann. — Leider sind bis jetzt die Fälle dieses Einflusses zu wenig

berücksichtigt worden, um daraus irgend welche allgemeine Schlüsse ziehen zu können. —

Um die Möglichkeit aller Missverständnisse zu beseitigen, halte ich für nothwendig, die Art und Weise, wie ich die Verschiedenheit der Affinitätseinheiten auffasse, hier ausführlicher zu besprechen. Mit dem Namen der Affinitätseinheit bezeichnen wir bedingungsweise die Ursache, — die Kraft, welche — einem Atome gehörend, — bei der Vereinigung dieses Atoms mit 1 Atome solcher (einatomiger) Elemente, die mit einander nur im Verhältnisse 1:1 sich verbinden, — thätig ist. — Sind in einem zusammengesetzten Körper mehrere dieser letzteren Atome vorhanden, so reden wir von der Quantität dieser Kraft, — von der Zahl der Affinitätseinheiten (Atomigkeit), und in den Fällen, wo diese einem mehraffinen Atome gehörende Kraft, indem sie auf mehrere identische Atome einwirkt, nicht ganz gleiche Resultate hervorbringt, haben wir das Recht von der Verschiedenheit der Affinitätseinheiten zu sprechen. Da der Begriff dieser Verschiedenheit, wie der der Verwandtschaftsmenge selbst, nur bei einer chemischen Wirkung entsteht, so ist es klar, dass man nicht über eine absolute Verschiedenheit der freien Affinitätseinheiten, sondern nur über den Unterschied, welchen die Wirkung eines Theiles der Verwandtschaft eines Atoms von der Wirkung eines anderen Theiles desselben zeigt, reden kann. Nehmen wir ein grobes Beispiel und stellen wir uns das Kohlenstoffatom als ein Tetraëder vor, bei welchem jede der 4 Flächen ein Atom Wasserstoff zu binden im Stande ist, so können wir nicht eine jede von diesen Flächen nach ihrer Lage und zugleich nach ihrer Wirkungsweise bestimmen und bezeichnen, nichts destoweniger aber bleibt es uns möglich zu behaupten, dass die Wirkung für jede Fläche verschieden ist, und diese Verschiedenheit kann experimentell bewiesen und charakterisirt werden, obgleich man doch nicht weiss, welcher Fläche diese oder jene Wirkungsart gehört. —

Bei dem jetzigen Zustande unserer Kenntnisse ist der Kohlenstoff unter allen mehratomigen Elementen dasjenige, über dessen Verwandtschaft, bezüglich der Verschiedenheit ihrer Einheiten, wir am meisten urtheilen können. — Nehmen wir für den Kohlenstoff

diese Verschiedenheit an, so drängt sich natürlich die Frage auf, ob seine Affinitätseinheiten alle 4 verschieden sind? Sind sie alle verschieden, so müssen für jede der Formeln CH_3Cl und $CHCl_3$ 4 Fälle der Isomerie existiren; sind zwei unter sich identische Einheiten von den zwei Anderen verschieden, und diese Letzteren auch verschieden von einander, so wird man drei isomere Körper für jede der aufgeführten Formeln haben; sind zwei unter sich identische Einheiten von den zwei Anderen zwischen sich auch identischen Einheiten verschieden, so sind 2 Fälle der Isomerie möglich, und endlich — wenn drei unter sich identische Einheiten von der Vierten verschieden sind, müssen auch zwei isomere Körper für jede der obengenannten Formeln existiren. — Für die Formel CH_2Cl_2 bekommen wir im ersten Falle — 6, im Zweiten — 4, im Dritten — 3 und im Vierten — 2 isomere Körper. Die erste Voraussetzung ist kaum wahrscheinlich, und von den Letztern haben wir jetzt kaum das Recht, der einen oder anderen den Vorzug zu geben; wichtig ist es aber, dass solche Fragen, trotz ihrer Feinheit, experimentell auflösbar zu sein scheinen.

Die nähere Betrachtung grösserer oder kleinerer Wahrscheinlichkeit dieser Vorraussetzungen bei Seite lassend, wollen wir nur annehmen, dass ein Kohlenstoffatom zwei Verwandtschaftsarten — primäre und secundäre Verwandtschaft besitzt, und wollen wir sehen, in welchem Verhältnisse eine solche Hypothese zu einigen von den jetzt bekannten Thatsachen steht.

Wenn zwei Kohlenstoffatome sich mit einander vereinigen, so ist, ausser den zwei Fällen, wo von beiden Seiten gleichnamige Affinitätseinheiten wirken, auch noch ein dritter Fall denkbar, wo von einer Seite primäre und von der Anderen secundäre Verwandtschaft wirkt. Je grösser die Zahl der mit einander sich vereinigenden Kohlenstoffatome wird, desto mehr Mannigfaltigkeit muss in der Art und Weise, nach welcher dieselben mit einander und mit den anderen Atomen, in einem Körper $CnH2n+2$, zusammenhängen, stattfinden; in Folge dessen muss auch die Zahl der Isomeren wachsen. — Für solche Körper, welche eine bedeutende Anzahl der Kohlenstoffatome in einem Molecül enthalten und dabei die Grenze $CnX2n+2$ nicht erreichen (Verbindungen der allgemeinen

Formel $\text{C}nX(2n+2)-m$, wo X ein einaffines Atom vorstellt), kann die Art und Weise des Zusammenhängens der Kohlenstoffatome unter sich, und mit den anderen Atomen, da hier eine grössere Anzahl der Affinitätseinheiten wirkt, — noch mannigfaltiger und die Anzahl der isomeren Verbindungen noch grösser sein. Die Thatsachen scheinen diese Schlüsse zu rechtfertigen. — Nun muss man noch zufügen, dass die erwähnte Mannigfaltigkeit und besonders in den von der Grenze $\text{C}nX2n+2$ entfernten Verbindungen, noch durch den Einfluss erhöht werden kann, welchen die Natur der die Verwandtschaft eines mehraffinen Atoms theilweise bindenden Atome auf den anderen Theil der Verwandtschaft desselben mehraffinen Atoms ausübt (s. oben). — In der That, in einem Grenzkohlenwasserstoffe $\text{C}nH2n+2$ z. B. wirkt jedes Kohlenstoffatom wenigstens mit zwei Affinitätseinheiten auf den Wasserstoff und in einem die Grenze nicht erreichenden Kohlenwasserstoffe $\text{C}nH(2n+2)-m$ kann die Zahl der auf den Wasserstoff wirkenden Affinitätseinheiten des Kohlenstoffes von 0 bis 3 sich ändern, und diese grössere Verschiedenheit in dem theilweisen Verbrauche der Affinität der Kohlenstoffatome muss nothwendig die Mannigfaltigkeit der Wirkungsweisen des anderen Theiles ihrer Verwandtschaften vermehren. —

Betrachtet man von einer Seite die Körper der Aethyl-, von der anderen die der Methylreihe, so muss man annehmen: 1) dass die Art des Zusammenhängens der Kohlenstoffatome im Aethylen und im Aethylwasserstoff dieselbe ist, 2) dass im Methyl von Frankland die Kohlenstoffatome unter sich durch die zwei Affinitätseinheiten zusammengehalten werden, welche im Jodmethyl das Jodatom binden und dass diese beiden Affinitätseinheiten identisch sind. — Bezeichnen wir nun diese letztere Affinität als secundäre, so ist es anzunehmen, dass im Aethylen und im Aethylwasserstoff die Kohlenstoffatome entweder mit zwei primären oder mit einer primären und einer secundären Verwandtschaftseinheit aufeinander wirken. — Die Wirkung der primären Affinität erscheint also für die Bildung der Kohlenstoffgruppe C_2, welche in den Verbindungen der Aethylreihe eingeschlossen ist, — durchaus nöthig, und dadurch wird es erklärt, warum die

2 Atome des Restes CH_3, indem sie mit einander sich verbinden, keine der Aethylreihe angehörende Verbindung geben; in diesem Reste ist nämlich die primäre Verwandtschaft durch Wasserstoff gebunden und nur die secundäre frei. Von anderer Seite ist es, nach meinen Versuchen [1]) bekannt, dass die zwei mit einander sich vereinigenden Atome CH_2 Aethylen liefern. Für die Bildung der Kohlenstoffgruppe der Aethylreihe C_2 ist also die Wirkung der Verwandtschaftseinheiten nöthig, welche im CH_3 durch Wasserstoff gebunden, im CH_2 aber frei sind, und wirklich wird diese Bedingung in den Fällen, wo die Bildung der Gruppe C_2 der Aethylreihe stattfindet, erfüllt.

In der That, erscheint es sehr wahrscheinlich, dass die Gruppe C_2, welche in den Aethylverbindungen sich befindet, mit der in den Acetylverbindungen eingeschlossenen identisch ist, und für diese Letztere kennen wir einige Beispiele ihrer synthetischen Bildung; hierzu gehören: die Umwandlung des CH_3,Cy in Essigsäure, die Vereinigung des CH_3Na mit CO_2 und die des $\left.\begin{matrix}CH_3\\Na\end{matrix}\right\}O$ mit CO. Das Obengesagte erklärt diese Reactionen: in ihnen allen hat ein Kohlenstoffatom die Möglichkeit mit seiner primären Verwandtschaft zu wirken: [2]) im ersten Falle wird nämlich der Stickstoff ausgeschieden, und dabei werden wenigstens 3 Verwandtschaftseinheiten des Kohlenstoffatoms frei, im Zweiten verbindet sich das Natrium mit O der Kohlensäure, und es entsteht das mit zwei freien Affinitätseinheiten begabte Molecül CO, im Dritten wird dasselbe CO für die Reaction genommen. — Da in diesen Reactionen von einer Seite der Rest CH_2 in die Wechselwirkung tritt, so machen dieselben zugleich wahrscheinlich, dass für die Bildung der den Aethylverbindungen gehörenden Gruppe C_2 eigentlich nur die Theilnahme einer primären Affinitätseinheit nöthig ist, und

1) Diese Zeitschrift IV. 462.

2) Die Bildung des Amylen's (?) bei der Einwirkung von C_3H_5J auf C_2H_5Zn (Wurtz diese Zeitschrift V. 164) erklärt sich auch durch die Wahrscheinlichkeit der Annahme, dass der Rest C_3H_5 freie primäre Affinität haben soll. Es ist übrigens noch zu beweisen, dass der gebildete Kohlenwasserstoff C_5H_{10} wirklich Amylen ist. —

lassen hoffen durch, solche Reactionen, bei welchen die Vereinigung der Reste CH_3 und CH_2 stattfinden muss, Aethylverbindungen direct synthetisch hervorzubringen. —

Die Betrachtung, von welcher ich im Vorhergehenden eine kurze Skizze zu machen wagte, ist noch so neu, dass es ungeeignet zu sein scheint, dieselbe schon jetzt weiter zu entwickeln. Ich erkühne mich aber doch zu glauben, dass dieselbe einer näheren experimentellen Prüfung werth ist. — Für diese Letztere, denke ich, müsste man von dem einfachsten Falle, von solchen Verbindungen, welche 1 Kohlenstoffatom enthalten, anfangen, und Schritt für Schritt vorwärts gehend, die Wirkung der einzelnen Affinitätseinheiten studiren. Zugleich will ich bemerken, dass alle die doppelten Zersetzungen, deren Resultat ein Kohlenwasserstoff $CnH2n+2$ sein sollte, für die Entscheidung der hierher gehörenden Fragen kaum bequem sein können, und dieses nämlich aus dem Grunde, weil wir keine einfachen Metamorphosen kennen, durch welche das Zugehören dieser Kohlenwasserstoffe zu der einen oder anderen genetischen Reihe dargethan werden könnte. Mehr scheinen die Reactionen zwischen solchen Körpern dazu geeignet, welche Sauerstoff enthalten z. B. die Einwirkung des Zinkmethyl's auf die gechlorten Methyläther von Regnault (wobei man die Bildung der der Aethylreihe angehörenden Derivate erwarten könnte), die Einwirkung des Methylalkoholnatrium's auf die Chlorsubstitutionsproducte des Sumpfgases u. s. w. — Sollte es gelingen, verschiedene Verbindungen des Typus CH_4, in welchen der Wasserstoff oder dessen Theil durch die Gruppen CH_3O und CH_5O ersetzt wäre, zu bilden, d. h. die Gruppe zu vervollständigen zu der der Aether von Kay gehört, so würde man, bei dem Studium der Isomerie und der Umwandlungen dieser Körper, interessante Schlüsse über die Verschiedenheit der Affinitätseinheiten des Kohlenstoffes, ziehen können.[1])

---

1) Ich habe in dieser Richtung einige Versuche angestellt, da aber die Fortsetzung derselben, der eingetretenen Umstände wegen, für einige Zeit aufgeschoben werden musste, so halte ich für passend hier einige Ergebnisse mitzutheilen: 1) Das Jodmethylen CH_2J_2 wirkt, beim vorsichtigen Erwär-

Zuletzt möchte ich noch zufügen, dass das vollständige und vielseitige Studium der Körper, welche 1 Atom Kohlenstoff enthalten, jetzt eine der Hauptaufgaben der organischen Chemie werden sollte und dass dieses Studium eins der besten Mittel zur Erkenntniss der Natur complicirterer Kohlenstoffverbindungen zu sein scheint.

Kasan, den 19/31. März 1862.

Einige Bemerkungen über die von Guthrie entdeckten Derivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}.

Von Prof. Dr. A. Butlerow.

Kurz nachdem meine Abhandlung über die Verwandtschaft der mehraffinen Atome zur Veröffentlichung abgesandt war, kam mir die Fortsetzung der schönen Untersuchungen von Guthrie[1]) zu Gesicht. Sie stehen, wie ich glaube, in manch' interessanten Beziehungen zu den von mir angeregten Fragen, und im Nachfolgenden möchte ich, vom Standtpunkte chemischer Structur, dieselben zu betrachten versuchen. Solche Betrachtung scheint heut zu Tage, wo wir zwischen dem halbentwickelten Neuen und halbtaug-

---

men auf CH_3Zn heftig ein; als Product dieser Reaction erhält man ein mit leuchtender Flamme brennbares Gas. 2) In allen Büchern findet man die Angabe, dass der Chlorkohlenstoff CCl_4 von der alkoholischen Aetzkalilösung fast gar nicht angegriffen wird. Dennoch fand ich, dass eine Lösung von Methylalkoholnatrium denselben leicht unter Abscheidung von Chlornatrium zersetzt. Das Studium der Producte dieser Reaction wird zu einem Gegenstande meiner weiteren Untersuchungen werden. 3) Das nach den Angaben von Regnault bereitete Product, welches Monochlormethyläther sein musste, besass, indem ich für dessen Bereitung einen nicht ganz reinen käuflichen Methylalkohol anwandte, abweichende Eigenschaften: es zeigte keinen constanten Siedpunkt, und kochte unterhalb der von Regnault angegebenen Temperatur. Diese Flüssigkeit zersetzte sich mit Wasser, indem sie viel Salzsäure und zugleich Dioxymethylen lieferte. Setzt man voraus, dass diese letztere Substanz aus dem anwesenden Monochlormethyläther sich bildete, so kann ihre Entstehung durch folgende einfache Gleichung versinnlicht werden: $C_2H_4Cl_2O + H_2O = C_2H_4O_2 + 2HCl$

1) Annal. d. Chem. u. Pharm. CXXI. S. 108. (4. Abhandlung).

lichen Alten schweben, nicht ganz unnütz zu sein und wenigstens zur Aufklärung der wirklichen Bedeutung der Begriffe der Atomigkeit und der chemischen Structur, zu welchen wir von den Thatsachen unwillkührlich geführt worden sind, beizutragen. —

Odling und Guthrie haben die Beziehungen hervorgehoben, welche die neuen Körper, den Formeln nach, mit den Sulfhydraten und Bisulfiden der Alkoholradicale zeigen. Wurtz hat die Formel der Körper $C_nH_{2n}ClS$ verdoppelt, und man kann dieser Verdoppelung nicht anders als beistimmen. Nun giebt Guthrie noch eine Reihe von Formeln, durch welche er, wie er selbst sagt, nur gewisse Analogien ausdrücken will, und erwähnt dabei, dem bekannten Gerhardt'schen Satze folgend, die Möglichkeit der verschiedenen rationellen Formeln für eine und dieselbe Verbindung; ich möchte aber die Frage aufstellen, ob die Körper von Guthrie auf diese oder jene, hier mit den im Sinne chemischer Structur gebrauchten Formeln, ausgedrückte Weise, constituirt sind?

Entsprechende Verbindungen von Guthrie als:

Substitutionsproducte	Additionsproducte betrachtet
1.	2.
$(C_nH_{2n-1}Cl_2)'(HS)'$	$(C_nH_{2n}Cl)'(ClS)'$
$(C_nH_{2n}Cl)'_2(S''S'')''$	$[(C_nH_{2n})''(ClS)']'[(C_nH_{2n})''(ClS)']'$

Sulfhydrate.

$$(C_nH_{n2+1})'(HS)'$$

Bisulfide.

$$(C_nH_{2n+1})'_2(S_2)''$$

Unter beiden Voraussetzungen sind diese Körper, vom Standpuncte chemischer Structur betrachtet, sehr interessant und für die Entscheidung der hierher gehörenden Fragen wichtig. Im ersten Falle würden sie namentlich ein instructives Beispiel des Einflusses liefern, welchen die im Moleküle sich befindenden Schwefelatome auf den Charakter der mit ihnen nicht unmittelbar zusammenhängenden Chloratome haben, und würden zugleich noch ein Mal den Satz, dass fast jeder substituirenden Reaction eine entsprechende additionelle, dasselbe Product hervorbringende Reaction existirt, unterstützen. Im zweiten Falle würden die Substanzen von Guthrie mit den wirklichen Substitutionsproducten, die noch zu

entdecken sein würden, isomer sein und das Studium aller dieser Isomeren sollte nicht wenig zur Erkenntniss der chemischen Structur und der Verschiedenheit der Affinitätseinheiten der Kohlenstoffgruppen C_n, — zur Erkenntniss der chemischen Bedeutung der Chlor- und Schwefelatome, je nachdem dieselben auf eine oder andere Weise mit den erwähnten Gruppen zusammenhängen, beitragen

Zu Gunsten der ersten Voraussetzung scheint der Umstand zu sprechen, dass die Producte der Einwirkung des Chlors auf die von Guthrie entdeckten Aethylenverbindungen mit den aus dem Aethylbisulfid entstehenden, identisch sind; es ist aber zu bemerken, dass bei der energischen ziemlich weit gehenden Einwirkung des Chlors, die anfangs statthabende Verschiedenheit ausgeglichen werden, und — besonders, das die chemische Structur des Aethylbisulfids selbst vielleicht nicht $(C_2H_5)'_2(S''S'')''$ sondern $\{(C_2H_4)''(HS)']'[(C_2H_4)''(HS)'\}'$ sein könne. — Wäre die erste Voraussetzung die richtige, so sollte man auch noch, bei der Einwirkung des Cl_2S auf C_nH_{2n}, unter gewissen Umständen die Verbindung $C_{2n}H_{4n}Cl_2S$ (einfach-gechlortes Aethylsulfid) erhalten, was bis jetzt bei den Versuchen von Guthrie nicht der Fall war.

Zu Gunsten der zweiten Voraussetzung, die ich für mehr gerechtfertigt halte, spricht auch die leichte Ersetzbarkeit des Chlors bei den doppelten Zersetzungen und der Verlust desselben bei der Einwirkung von Zink. In der That, wir sehen gewöhnlich, dass die mit dem Kohlenstoffe direct zusammenhängenden Chloratome nicht so leicht ohne Ersetzen sich eliminiren lassen, und wenigstens bei dieser Elimination, Wasserstoff mit sich wegführen.

Diese Umstände vermindern auch, meines Erachtens, die Wahrscheinlichkeit der von Guthrie vorausgesetzten Bildung des Oenanthylbisulfid's, bei der Einwirkung von Zinkaethyl auf die Verbindung $C_{10}H_{20}S_2Cl_2$. — Hängt nämlich das Chlor nur mittelst der Schwefelatome mit dem Kohlenstoffe zusammen, und verändert sich die chemische Structur im Momente des Austausches nicht, so hat man hier keine unmittelbare Bindung der Kohlenstoffgruppen mit einander, welche aber doch in einer Oenanthylverbindung vorausgesetzt werden muss. Ist sogar das Chlor im Amylenbisulfochlorid unmittelbar an den Kohlenstoff gebunden, so sind auch dann



wenigstens zwei Fälle möglich: das Chlor ist entweder durch die (secundäre) Verwandtschaft vereinigt, welche z. B. im Amyl-Aethyl die beiden Radicale bindet, oder wirklich durch die (primäre) Affinität, die im Oenanthylhydrür die Kohlenstoffatome zusammenhält. — Verändert sich bei dem Austausche die chemische Structur nicht, so wäre, bei dem Versuche von Guthrie, nur in diesem letzten Falle die Bildung einer wahren Oenanthylverbindung möglich. — Sollte vielleicht nicht der von ihm erhaltene Körper $[(C_5H_{10})''([C_2H_5]'S'')']'[(C_5H_{10})''([C_2H_5]'S'')']'$ sein? In diesem Falle wäre es zu erwarten, dass 1 Mol. desselben, bei vorsichtiger Einwirkung von nascirendem Wasserstoffe, 2 Mol. des gemischten Sulfids $\left.\begin{matrix} C_5H_{11} \\ C_2H_5 \end{matrix} S \right\}$ liefern würde:

$$C_{14}H_{30}S_2 + H_2 = 2C_7H_{16}S.$$

Ich bin weit davon entfernt, aus den hypothetisch-theoretischen Gründen, die Möglichkeit, dass die Voraussetzung von Guthrie die richtige ist, gänzlich zu verneinen, glaube vielmehr, dass nur die Thatsachen hier entscheiden können, wollte aber den Begriff der chemischen Structur bei der Betrachtung seiner interessanten Körper anzuwenden versuchen.

Werden noch manche Fragen experimentell gelöst, so müssen, glaube ich, im Zusammenhange mit ihnen, die Entdeckungen von Guthrie eine hohe Bedeutung für die Entwickelung unserer Kenntnisse über den intimen Bau der entsprechenden Glieder homologer Reihen bekommen. Unter diesen Fragen möchte ich jetzt folgende erwähnen: denkt man z. B. die Chloratome im Monochlor-Methyl durch Aethyl, — im Monochlor-Aethyl durch 1 Methyl und im Bichlor-Methyl durch 2-mal Methyl ersetzt, so wird man in allen diesen Fällen einen Rest (Radical) von der Zusammensetzung C_3H_7 haben. Nun fragt es sich, ob man hier identische oder nur isomere Producte erhalten würde? und, im letzten Falle, welche von ihnen wirkliche Propylverbindungen sein würden?

Ich glaube noch ein Mal besonders hervorheben zu müssen, dass für die Beantwortung ähnlicher Fragen, die Metamorphosen der einfachsten Kohlenstoffverbindungen am ergiebigsten zu sein versprechen, und dieses nämlich aus dem Grunde, weil alle uns

noch wenig bekannten bei der Complication des Molecüls entstehenden Einflüsse dabei möglichst eliminirt sein würden. — Dieses nöthigt mich, die synthetische Bildung der Aethylverbindungen, von Methylverbindungen ausgehend, für mehr wahrscheinlich und wichtig zu halten, als die Bildung höherer Homologen.[1] Dieses auch veranlasste mich die gechlorten Methyl-Aether von Regnault als Ausgangspunct zu nehmen; und wäre, wie ich es erwarte, die Bildung des Aethyläthers der Gleichung $C_2H_4Cl_2O + C_2H_6Z_n = C_4H_{10}O + Z_nCl_2$ gemäss, gelungen, so würde man noch den Vortheil haben, über das wirkliche Zugehören des gebildeten Productes zur Aethylreihe, leicht und sicher entscheiden zu können.

Die expirementellen hierher gehörenden Belege, hoffe ich nach einiger Zeit liefern zu können.

Schliesslich will ich noch die Bemerkung machen, dass die Nichtexistenz des Methylens dem regelmässigen Uebergange von jedem gegebenen Körper zu seinem nächsten Homologen kaum störend, wie Guthrie meint, im Wege stehen kann. Es ist namentlich höchst wahrscheinlich, wenn nicht sicher, dass die Producte des doppelten Austausches und der directen Addition nach den Gleichungen $C_nH_{m-1}ClX_z + CH_3Z_n = C_{n+1}H_m + 2X_z + Z_nCl$, $C_nH_mX_z + CH_2 = C_n + 1H_m + {}_2X_z$ identisch sein müssen. Nur wenn man z. B. mehrere Isomere von der Formel CH_3Cl hätte, würde diese Identität vielleicht nicht für jeden dieser Isomeren stattfinden; die entsprechenden Versuche mit den Gliedern der nächst-homologen Reihen würden uns in diesem Falle bei den Schlüssen, ungeachtet der Nichtexistenz des Methylens, als sichere Anhaltspuncte dienen.

Kasan, den 4/16 April 1862.

---

1) Vgl. die folgende Abhandlung.

Ueber eine neue Reihe zur Gruppe der Aether gehöriger Verbindungen.[1]

Von Ad. Lieben und A. Bauer.

I.

In neuerer Zeit haben sich die Bestrebungen der Chemiker mit besonderer Vorliebe der Synthese und der Darstellung kohlenstoffreicherer Verbindungen aus kohlenstoffärmeren zugewendet. Namentlich führte man in den homologen Reihen der Alkohole und der mit ihnen in genetischer Beziehung stehenden Körper, zahlreiche Versuche aus, um einerseits aus den Kohlenwasserstoffen die ihnen entsprechenden Alkohole darzustellen, anderseits die Verbindungen eines Alkoholradicals in die Verbindungen des nächst höheren Radicals überzuführen.

Wir stellten uns die Aufgabe zu erforschen, ob es möglich sein würde, in der homologen Reihe der Aether von den kohlenstoffärmeren ausgehend, durch eine Reihe von Synthesen zu den Aethern von immer höherem Kohlenstoffgehalt zu gelangen.

Wenn es gelingt in Methyläther

$$\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right\} O$$

an die Stelle von je einem Atom Wasserstoff des Methyls das Radical Methyl selbst zu substituiren, so erhält man eine Verbindung von der Zusammensetzung des Aethyläthers:

$$\left.\begin{matrix} CH_2CH_3 \\ CH_2CH_3 \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O$$

Auf dieselbe Weise könnte man vom Aethyläther zum Propyläther gelangen:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_4CH_3 \\ C_2H_4CH_3 \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} C_3H_7 \\ C_3H_7 \end{matrix}\right\} O$$

u. s. w.

Da keine Methode bekannt ist, um direct den Wasserstoff durch Alkoholradicale zu ersetzen, so mussten wir uns eines Umweges bedienen. Wir liessen die Zinkverbindungen der Alkohol-

[1] Aus den Sitzungsberichten der kais. Akademie der Wissenschaften in Wien (Sitzung vom 10. April 1862.) Von d. Verff. mitgetheilt.

radicale auf die einfachgechlorten Aether einwirken. Das Gelingen dieser Reaction eröffnete unseren Untersuchungen ein weites Feld. Es ist nämlich klar, dass auf diesem Wege nicht nur möglicherweise die Reihe von bereits bekannten Aethern wird erhalten werden können, sondern es steht zu erwarten, dass noch zahlreiche isomere Verbindungen entstehen werden, denen vielleicht nur Alkohole und Säuren etc. entsprechen.

Die Ausdehnung, welche unsere Arbeit anzunehmen verspricht, veranlasst uns, die Resultate, die wir bisher erhalten haben, hiermit der Oeffentlichkeit zu übergeben, indem wir uns vorbehalten, diese Arbeit in der angedeuteten Richtung fortzusetzen.

Wir haben unsere ersten Versuche nicht mit dem einfachgechlorten Methyläther, sondern mit dem Monochlor-Aethyläther

$$\left.\begin{matrix} C_2H_4Cl \\ C_2H_4Cl \end{matrix}\right\} O$$

welchen einer von uns[1]) früher beschrieben hat, angestellt; bewogen durch den Umstand, dass der letzere leichter in grossen Mengen erhalten werden kann als der erstere.

Einwirkung von Zinkäthyl auf Monochloräther.

Monochloräther wirkt auf Zinkäthyl ausserordentlich heftig ein. Es ist daher zweckmässig, um die Einwirkung zu mässigen, eine ätherische Lösung von Zinkäthyl, wie man sie bei der Darstellung dieses Körpers ohnedem erhält, anzuwenden und ferner diese Reaction bei einer möglichst niedern Temperatur vor sich gehen zu lassen.

Das Zinkäthyl wurde nach Franklands Methode in zugeschmolzenen Röhren dargestellt: für die Einwirkung des Monochloräthers auf Zinkäthyl bedienten wir uns eines Apparates, ähnlich demjenigen, der von Hofmann und Cahours[2]) bei Einwirkung des Phosphorchlorürs auf Zinkäthyl angewendet worden ist. Der Kolben, welcher die ätherische Lösung von Zinkäthyl enthielt,

1) Compt. rend. XlVIII, 647.

2) Ann. der Chemie und Pharm. Bd. 104. S. 8.

war durch einen doppelt durchbohrten Kork verschlossen. Vermöge der einen Bohrung stand er durch eine Glasröhre mit einem sorgfältig gekühlten Rohr und weiterhin mit einem Kohlensäureapparat in Verbindung, während in die andere Bohrung das zuletzt in eine Spitze ausgezogene Rohr eines Tropfapparates eingepasst war. In diesen Tropfapparat, der im Wesentlichen aus einer Glaskugel bestand, deren Ansatzrohr mit einem Glashahn versehen war, brachten wir den Monochloräther und liessen ihn nun tropfenweise zur ätherischen Lösung des Zinkäthyls zufliessen. Jeder Tropfen brachte ein Zischen hervor, wie wenn glühendes Eisen in Wasser getaucht wird. Der Kolben mit Zinkäthyl stand in einer Kältemischung von — 15 ° C. Während der Reaction entwickelte sich eine kleine Menge mit leuchtender Flamme brennenden Gases, welches wir jedoch, da es offenbar nur von einer secundären Reaction herrührt, vorläufig nicht untersuchten.

Das Ende der Reaction giebt sich dadurch kund, dass die zufliessenden Tropfen kein Zischen mehr hervorbringen.

Man überzeugt sich dabei, dass auf ein Molecül Monochloräther $\left.\begin{matrix} C_2\,H_4Cl \\ C_2\,H_4Cl \end{matrix}\right\} \Theta$ ein halbes Molecül Zinkäthyl $Zn'' \left\{\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right.$ erforderlich ist. Es ist jedoch zweckmässig, einen kleinen Ueberschuss von Zinkäthyl anzuwenden, um dadurch reinere Producte zu erzielen.

Das Product der Reaction ist, wenn dieselbe langsam und bei niederer Temperatur geleitet wurde, farblos, im entgegengesetzten Falle, wo zugleich auch eine reichlichere Gasmenge entwickelt wird, dunkel gefärbt. Man schüttelt die erhaltene Flüssigkeit mit Wasser, wobei das überschüssige Zinkäthyl zerlegt wird, und trennt die abgeschiedene Flüssigkeit von der unteren wässerigen Schicht. Ist die Menge des abgeschiedenen Zinkoxyds irgend erheblich, so behandelt man, um die Trennung zu erleichtern, das Product mit sehr verdünnter Salzsäure.

Die obere Schicht wurde, nachdem sie nochmals gewaschen und vermittelst Chlorcalcium getrocknet worden war, der fractionirten Destillation unterworfen. Der Siedepunkt steigt von 35 ° C. bis über 200 ° C. Die Hauptmenge ging zwischen 130 und 150 ° C. über. Es gelang uns jedoch nicht, durch wiederholte fractionirte

Destillation ein reines Product mit constsntem Siedepunkt zu erhalten. Um dies zu erreichen, haben wir es vortheilhaft gefunden, die Hauptmenge mit alkoholischer Kalilösung einige Stunden im Wasserbade zu erhitzen, wobei sich etwas Chlorkalium abscheidet.

Man fällt nun durch Wasser, trennt die oben abgeschiedene Flüssigkeit, schüttelt sie zur Reinigung wiederholt mit Wasser, trocknet und destillirt. Der bei weitem grössere Theil ging bei 137 ° C. über und stellte eine wasserhelle klare Flüssigkeit dar, welche der Analyse unterworfen, Zahlen ergab, die zur Formel $C_6H_{13}ClO$ führen.

Diese Substanz besitzt einen angenehmen aromatischen Geruch, brennt mit grüner Flamme, ist mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar, in Wasser unlöslich. Der Siedepunkt liegt bei 137 ° C. Ihr specifisches Gewicht wurde bei 0 ° C. gleich 0,9735 gefunden. Die Dampfdichtebestimmung ergab die Zahl 4,80, für die obige Formel berechnet ist die Dampfdichte 4,71. Die Analyse, die Dampfdichte und die Entstehungsart dieser Substanz führen zu folgender rationellen Formel:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_4C_2H_5 \\ C_2H_4\ \ Cl \end{matrix}\right\} O$$

Die Reaction, welche die Entstehung dieser Substanz bedingt, wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$2\left[\left.\begin{matrix} C_2H_4Cl \\ C_2H_4Cl \end{matrix}\right\} O\right] + \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} \overset{''}{Zn} = \overset{''}{Zn}Cl_2 + 2\left[\left.\begin{matrix} C_3H_4C_2H_5 \\ C_2H_4Cl \end{matrix}\right\} O\right]$$

Die Existenz dieser Verbindung vermehrt die Zahl der Beweise, dass dem Monochloräther, somit auch dem Aether die, relativ zu der früher üblichen doppelte Molecularformel zukommt.

Einwirkung von Monochloräther auf Zinkmethyl.

Die Einwirkung der Monochloräther auf Zinkmethyl geht mit Anwendung desselben Apparates ganz in derselben Weise vor sich, wie oben für Zinkäthyl beschrieben wurde. Die Menge Gas, welche sich hierbei entwickelt, ist noch geringer als oben. Die mit Wasser abgeschiedene und hierauf getrocknete Substanz geht der



Destillation unterworfen von 35°—200° C. über. Die Hauptmenge destillirt bei 115—130° C. Zur Reindarstellung bedienten wir uns abermals der alkoholischen Kalilösung. Die schliesslich erhaltene reine Substanz giebt, der Analyse unterworfen, Zahlen, die mit den für die Formel

$$C_5H_{11}ClO = \left.\begin{matrix} C_2H_4CH_3 \\ C_2H_4Cl \end{matrix}\right\} O$$

berechneten vollkommen übereinstimmen.

Die Substanz stellt eine wasserhelle Flüssigkeit von aromatischem Geruche dar, welche mit grün gesäumter Flamme brennt, bei 117—118° C siedet, mit Alkohol und Aether mischbar, in Wasser unlöslich ist. Das specifische Gewicht wurde bei 0° gleich 0,9842 gefunden. Die Dampfdichtebestimmung ergab die Zahl: 4,36, die theoretisch berechnete Zahl ist 4,23, folgende Gleichung drückt die beschriebene Reaction aus:

$$2\left[\left.\begin{matrix} C_2H_4Cl \\ C_2H_4Cl \end{matrix}\right\} O\right] + \overset{''}{Zn}\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right. = \overset{''}{Zn}Cl_2 + 2\left[\left.\begin{matrix} C_2H_4.CH_3 \\ C_2H_4.Cl \end{matrix}\right\} O\right]$$

Man ersieht aus dem Vorstehenden, dass sich die Einwirkung des Zinkäthyls und Zinkmethyls unter den angegebenen Umständen nur auf die Hälfte des im Monochloräther enthaltenen Chlors erstreckt. Es ist eine Reihe von in die Gruppe der Aether gehörigen Verbindungen entstanden, welche zwischen den Aethern und den durch Einwirkung von Chlor aus ihnen hervorgehenden ersten Substitutionsproducten stehen. Man ersieht leicht, dass durch directe Einwirkung von Chlor auf reinen Aether niemals ein in diese Reihe gehöriger Körper erhalten werden kann, da jederzeit nur zwei Atome Wasserstoff zugleich durch Chlor ersetzt werden.

Um die Eingangs angedeutete Reaction, wonach das Chlor der einfach gechlorten Aether vollständig durch Alkoholradicale ersetzt wird, auszuführen, müsste man unter andern Umständen als den obigen die Einwirkung der Zinkverbindungen der Alkoholradicale auf die einfach gechlorten Aether erfolgen lassen.

Wir versuchten, die erhaltenen Verbindungen, die noch ein Atom Chlor enthalten, neuerdings mit Zinkäthyl und Zinkmethyl zu behandeln.

Bei gewöhnlicher Temperatur findet beinahe gar keine Einwirkung statt. Wir liessen Zinkäthyl, welches zuvor durch Destillation im Wasserbad von dem grössten Theile des Aethers befreit war, in einer zugeschmolzenen Röhre auf die Substanz

$$\left.\begin{matrix} C_2H_4C_2H_5 \\ C_2H_4Cl \end{matrix}\right\} O$$

einwirken.

Nach vierundzwanzigstündigem Erhitzen im Wasserbade wurde die Röhre noch in ein Oelbad übertragen und durch einige Stunden auf 120—140° C. erwärmt. Es hatte sich erhebliche Menge von Chlorzink abgeschieden. Die Flüssigkeit wurde mit Wasser gewaschen und der fractionirten Destillation unterworfen.

Die Analyse der bei 114—130° C. übergehenden Fraction ergab Zahlen, die mit den für die Formel

$$\left.\begin{matrix} C_2H_4C_2H_5 \\ C_2H_4C_2H_5 \end{matrix}\right\} O$$

berechneten nahe übereinstimmen.

Die bei der Bildung dieses Körpers stattfindende Reaction wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$2\left[\left.\begin{matrix} C_2H_4C_2H_5 \\ C_2H_4\ \ Cl \end{matrix}\right\} O\right] + \overset{''}{Zn}\left\{\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right. = \overset{''}{Zn}Cl^2 + 2\left[\left.\begin{matrix} C_2H_4C_2H_5 \\ C_2H_4C_2H_5 \end{matrix}\right\} O\right]$$

Wir werden, sobald wir diesen Körper in grösserer Menge und in vollkommener Reinheit erhalten haben, seine Eigenschaften und sein chemisches Verhalten mittheilen.

Guido Schnitzer. **Ueber die quantitative Bestimmung der Weinsteinsäure und Citronensäure neben einander und neben andern Säuren.**

(Dingl. pol. J. CLXIV. 132.)

Verf. basirt auf den Umstand, dass das saure weinsaure Kali in keiner Säure so wenig löslich sei, als in der Citronensäure:

1) eine Methode der quantitativen Bestimmung der Weinsäure neben unorganischen und organischen Säuren.

2) Ein Verfahren der Trennung und quantitativen Bestimmung von Weinsäure in beliebigen Gemengen beider Säuren.

Bestimmung der Weinsäure neben andern Säuren. Verf. hat die Mutterlauge von der Weinsäurekrystallisation aus den Fabriken untersucht, welche ausser Eisen-, Thonerde- und Bittererdesalzen hauptsächlich Schwefelsäure und Weinsäure enthält. Zu einer abgewogenen Menge dieser Mutterlauge brachte er unter Erhitzen Kalilauge oder eine Potaschelösung bis zur vollständigen Neutralität. Von einem etwa entstandenen Niederschlag wurde abfiltrirt und dieser ausgewaschen. Nach gänzlichem Erkalten des Filtrats wurde so lange Citronensäure zugesetzt, bis bei Hinzufügung weiterer Tropfen Citronensäurelösung kein Niederschlag mehr in der Flüssigkeit entstand. (Lässt sich dieser Punkt wohl genau genug beobachten?) Hierauf liess Verf. die überstehende Flüssigkeit durch ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter gehen, brachte den Niederschlag darauf und waschte denselben mit Alkohol aus. (Kann denn hierbei nicht schwefelsaures Kali gefällt werden?) 100 Theile Weinstein entsprechen 70 Theilen Weinsäure. Statt den Weinstein zu trocknen und zu wägen, könne ebenso gut sein Gehalt an Weinsäure durch Titration gefunden werden. (Diese Methode möchte wohl unter allen Umständen vorzuziehen sein. Verf. giebt nicht an, dass er Controlversuche angestellt hat, um sich zu überzeugen, dass die Resultate immer gleich ausfallen.)

Quantitative Trennung der Weinsäure von der Citronensäure. Nachdem aus einer gewogenen Menge der zu untersuchenden Flüssigkeit alle Substanzen, welche durch Kali oder Kalk niedergeschlagen werden könnten, entfernt sind, bringt der Verf. so lange Kali oder reine Potaschelösung hinzu als noch ein Niederschlag von Weinstein entsteht. Dieser wird wie oben angegeben behandelt. Das Filtrat befreit er zunächst, wenn Potasche angewendet wurde, durch Kochen von der noch gelösten Kohlensäure, setzt dann unter fortwährendem Kochen und Eindampfen zu grösserer Concentration vor allem etwas Chlorcalcium zu, um die Spur

von citronensaurem Kali, die sich bei der ersten Operation gebildet hat, zu zersetzen, dann giebt er schwach überschüssiges Kalkwasser zu. Den dadurch erzeugten Niederschlag von citronensaurem Kalk filtrirt er heiss und wascht ihn mit kochendem Wasser aus. Er trocknet nun entweder den Niederschlag bei 100° und rechnet für 258 Gewichtstheile desselben 192 Gew. Th. krystallisirte Citronensäure oder er bestimmt den Kalkgehalt auf gewöhnliche Weise und berechnet die Citronensäure daraus.

Bei Controlversuchen erhielt Verf. „sehr befriedigende Resultate". Wiewohl bei einzelnen Proben noch eine Spur Weinsäure in dem Filtrat, welches nur Citronensäure enthalten sollte, gefunden wurde, so giebt der Verf. seiner Methode doch den Vorzug vor der gewöhnlich angewendeten. (Ohne die Methode geprüft zu haben, will es mir scheinen, als sei das Aufhören der Fällung bei Zusatz der Kali- oder Potaschelösung zu dem Säuregemisch kein hinreichend sicheres Erkennungsmittel für die Grenze des Kalizusatzes. Wird mehr zugesetzt als gerade nöthig ist, so kann leicht etwas mehr Weinsäure in der Lösung bleiben).

Franz Stolba. **Die Anwendung des schwefelsauren Kupferoxyds und der Salzsäure bei quantitativen Kohlensäurebestimmungen.**

(Dingl. pol. J. CLXIV. 128.)

Um das Entweichen von Salzsäure bei Bestimmung der Kohlensäure in den bekannten Apparaten mit Chlorcalciumrohr zu verhüten, schlägt Verf. vor, man solle das Chlorcalcium durch entwässerten Kupfervitriol ersetzen. Dieser halte sowohl die Wasserdämpfe als auch die Salzsäure unter Bildung von Kupferchlorür zurück. Am zweckmässigsten ist es, so sagt der Verf., Bimssteinstückchen anzuwenden, welche mit einer überschüssigen concentrirten Kupfervitriollösung in einem Kolben so lange gekocht werden, bis alle Luft ausgetrieben ist und sonach von der Lösung durchdrungen wurden, worauf man sie sammt der Flüssigkeit in einer Schale zur Trockne eindampft und bis zur Entwässerung erhitzt. Die zusammengebackene Masse wird zertheilt, der Staub abgesondert und die kleinen Stückchen, von denen man sich einen

Vorrath bereitet, werden in die Trockenröhre eingefüllt. Der Verf. bedient sich dazu eines Proberöhrchens, welches aufrecht neben den Kolben gestellt und mit diesem durch ein Gasleitungsrohr verbunden ist. Dieses geht bis auf den Boden des Proberohrs, ein zweites unter dem Korke mündendes Röhrchen dient zur Wegführung der Kohlensäure. Der Apparat hat in seinem Arrangement die grösste Aehnlichkeit mit den von Will und Fresenius ursprünglich angegebenen doppelten Kolbenapparaten. Der Verf. benutzt die Röhre so lange, als noch ein Drittel des Inhalts ungefärbt bleibt. Die Zersetzungssäure bringt der Verf. in eine in den Kork des Kolbens eingesetzte Pipette, welche oben mit einer Quetschhahnvorrichtung versehen ist.

Bezüglich der Ausführung der Versuche giebt Verf. noch folgende Regeln: Zur vollständigen Austreibung der Kohlensäure sei es nöthig, nachdem die Salzsäure in der Kälte eingewirkt hat und die Kohlensäure ausgesaugt wurde, die Flüssigkeit bis zum beginnenden Kochen zu erhitzen und dann nochmals zu saugen, sonst begehe man einen merklichen Fehler. 1 grm. kohlensaurer Kalk lieferte dem Verf. 43,4 Proc. Kohlensäure statt 44,0 Proc.

Bekanntlich verdichtet nach dem Abkühlen der Apparat nicht so viel Feuchtigkeit auf seiner Oberfläche, wie vorher. Verf. fand bei zahlreichen Versuchen, theils mit leerem, theils mit dem Wasser und Salzsäure enthaltenden genau tarirten Apparat, dass dieser, soweit als nöthig erhitzt und dann allmälig erkaltet, um 6 bis 10 Milligramme leichter war als vorher. Wenn er den Kolben in Wasser rasch abkühlte und mit einem trockenen Tuche sorgfältig abtrocknete, so betrug der Verlust nur 3 Milligramme.

Um den Fehler ganz unschädlich zu machen, müsste man, so meint der Verf. entweder mit möglichst grossen Mengen kohlensaurer Salze arbeiten oder man könnte eine Correctur anbringen, indem man von dem Gewichtsverlust des Apparates denjenigen abzieht, den man auf Rechnung der hygroskopischen Eigenschaften des Glases für den Tag des Versuches setzen muss.

Verf. hat Beides versucht und die Resultate in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

Kohlensaurer Baryt lieferte Procente Kohlensäure:	gefundenes	corrigirtes	Theorie.
	Resultat.		
1 Gramm	22,66 Proc.	22,36 Proc.	22,81 Proc.
4 Gramme	22,50 „	(22,42) „	„ „
Kohlensaures Bleioxyd:			
1 Gramm	16,56 Proc.	16,26 Proc.	16,47 Proc.
4 Gramme	16,42 „	(16,35) „	„ „
Kohlensaurer Kalk:			
1 Gramm	44,35 Proc.	44,05 Proc.	44,00 Proc.
4 Gramme	44,07 „	(44,00) „	„ „
1 Gramm	44,30 „	44,00 „	„ „
4 Gramme	44,10 „	(44.03) „	„ „
Kohlensaures Natron:			
1 Gramm	41,63 Proc.	41,33 Proc.	41,51 Proc.
4 Gramme	41,65 „	(41,57) „	„ „

v. Gorup-Besanez, **Lehrbuch der physiologischen Chemie. Braunschweig 1862. A. u. d. T,: Lehrbuch der Chemie. Dritter Band. Physiologische Chemie.**

Der Verfasser hat sich mit diesem dritten Bande seines Lehrbuchs der Chemie auf einen Boden begeben, auf dem er durch mehrere Einzelheiten und namentlich durch seine „Anleitung zur zoochemischen Analyse“ den Chemikern und Physiologen schon vortheilhaft bekannt ist. Die neuere Zeit hat uns seit den beiden epochemachenden Werken, welche den Reigen der Lehrbücherliteratur über physiologische Chemie eröffnen — Liebig's „Thier-Chemie“ und Mulder's „Versuch einer allgemeinen physiologischen Chemie“ — noch eine grössere Zahl mehr oder weniger selbständiger Lehr- und Handbücher der physiologischen Chemie gebracht. Keines dieser Compendien reicht aber, so sehr auch das thatsächliche Material in ihnen angewachsen ist, an reichem Ueberblick und genialer Combination an jene beiden Werke, die — so verschiedene Wege sie im Einzelnen gehen — doch beide eine physiologische Chemie als systematische Wissenschaft eigentlich erst gegründet haben. Die seitherigen Lehrbücher verfolgen nur die einmal gewonnene Spur und suchen im Einzelnen auszubauen was jene in den allgemeinen Umrissen angelegt haben. Die Lehrbücher spiegeln aber hier wie immer nur den Zustand der Wissenschaft selber. Man kann leider nicht behaupten, dass die



Wissenschaft der physiologischen Chemie aus den bedeutenden theoretischen Fortschritten, in welchen die organische Chemie überhaupt begriffen ist, heute schon einen merklichen Vortheil gewonnen habe. Wir sind in ihr seit fast zwei Decennien in jenem trostlosen Aufsammeln roher Materialien in ein einmal gegebenes System, dessen Unhaltbarkeit nachgerade Jeder einsieht und doch Jeder beibehält.

Auch das Lehrbuch von Gorup beschränkt sich auf eine derartige Compilation, und der Verf. verzichtet ausdrücklich auf eine strenge Systematik, die er wohl mit Recht in der physiologischen Chemie jetzt noch für unmöglich hält. Dagegen ist unserer Ansicht nach doch ein Unterschied zu machen, ob man eine Wissenschaft so systematisch darstellt, dass das System ein für alle Zeiten logisch vollendetes Ganze ist, oder ob man so verfährt, dass das System wenigstens bei dem derzeitigen Zustand der Wissenschaft das vollendetste ist. Jene Vollendung im absoluten Sinne wird Niemand und am wenigsten Jemand, der ein Lehrbuch über physiologische Chemie schreibt, erreichen, — aber nach der Vollendung im relativen Sinne hat Jeder zu streben. Wir glauben übrigens keineswegs, dass der Verf. absichtlich auf alles System verzichtet hat, ganz so systemlos sieht denn doch sein Lehrbuch nicht aus. Wir bemerken an demselben sogar Spuren, welche andeuten, dass er das vollendetste System in seinem Sinne zu geben sucht. Aber es scheint uns, dass der geehrte Verf. unter System sich etwas ganz Anderes vorstellt, als wir uns darunter denken.

Die physiologische Chemie beschäftigt sich mit den chemischen Stoffen, die den Pflanzen- und Thierleib zusammensetzen und mit den zwischen diesen Stoffen wirksamen Affinitätsgesetzen. Unserer Ansicht nach gliedert sich desshalb eine systematische Darstellung der physiologischen Chemie ganz naturgemäss in zwei Haupttheile: in einen ersten Theil, welcher die chemischen Stoffe des Pflanzen- und Thierleibes, ihre Eigenschaften, ihr Vorkommen für sich oder in complexen Verbindungen u. s. w. behandelt, und in einen zweiten Theil, welcher die zwischen jenen Stoffen in der Natur vor sich gehenden chemischen Wirkungen behandelt. Diese letzteren zerfallen von selbst wieder in Wechselwirkungen zwischen den Organismen und der Aussenwelt, zwischen verschiedenen Organismen, und zwischen den einzelnen Stoffen eines und desselben Organismus. — Hier bleibt natürlich je nach dem Standpunkt, den man einnimmt, der Willkür einiger Spielraum. Aber hat man sich einmal diesen Standpunkt gewählt, so ist die Gliederung des Stoffs dadurch auf das Strengste bestimmt. Die Principien aller Systematik sind rein logische, ein System wird nicht gemacht, — sondern es macht sich selber, es vollzieht sich mit derselben zwingenden Nothwendigkeit, mit der alle logischen Operationen vor sich gehen.

Sehr Viele haben freilich von einer systematischen Darstellung einen ganz andern Begriff. Sie meinen nämlich, das zweckmäs-

sigste System sei immer auch das beste, überall habe man daher zunächst zu beachten, welcher Darstellungsgang dem Zweckmässigkeitsbedürfniss am meisten entspreche. Zu diesen Vielen gehört auch der Verf. unseres Lehrbuchs. Es scheint ihm zweckmässig, ehe er über die chemischen Bestandtheile des Thierkörpers redet, die allgemeinen Verhältnisse der Pflanzen- und Thierernährung zu erörtern. Dieser allgemeinen chemischen Biostatik erst lässt er die Chemie der Bestandtheile des Thierkörpers nachfolgen, um am Schlusse noch einmal auf die Ernährung der Thiere, die Wärmebildung in einem besondern Abschnitt zurückzukommen, so dass also der eigentlich physiologische Theil des Werkes in zwei Theile auseinandergerissen und an die zwei entgegengesetzten Enden gestellt ist. Die gleichen Inconvenienzen wiederholen sich im Einzelnen namentlich in dem Abschnitt, der die Bestandtheile des Thierkörpers behandelt, fortwährend. Der Verfasser hält es hier für zweckmässig, die Stoffe nicht nach ihrer chemischen Verwandtschaft, sondern nach ihrer physiologischen Bedeutung zusammenzustellen. So kommen denn die Fette in einen ganz andern Abschnitt zu stehen als die Wachsarten, das Hämatin ist weit getrennt von den andern Farbstoffen, diese wieder unter sich, u. s. f.

Wir möchten die Maxime, dass das zweckmässigste System immer das beste sei, umkehren und sagen: Das beste System ist immer zugleich das zweckmässigste. Wir glauben, dass auch für das praktische Bedürfniss eine solche Eintheilung sich immer am meisten empfiehlt, die sich aus einer consequenten Logik von selber ergiebt. Namentlich aber für den Unterricht, also für ein Lehrbuch halten wir eine logische Systematik für unerlässlich. Gerade dem Anfänger muss es immer vor Augen gehalten werden, dass die Wissenschaft nicht ein unzusammenhängender, gedächtnissbeschwerender Haufen von Thatsachen, sondern ein logisches Ganze, zu dessen Verständniss Denken mehr hilft, als Auswendiglernen.

Sehen wir ab von diesem unserer Ansicht nach sehr grossen Fehler in der Eintheilung und in dem Lehrgang, so können wir nicht umhin, an dem vorliegenden Werke den Reichthum des Inhalts in verhältnissmässig kleinem Raume lobend anzuerkennen. In dieser Hinsicht vereinigt das Gorup'sche Buch die Vorzüge der bis jetzt gangbaren Lehrbücher in sich. Es verräth dieselbe umfassende Kenntniss der experimentell-physiologischen Arbeiten, die Lehmann's physiologische Chemie auszeichnet, es entwickelt den gleichen compilatorischen Fleiss, durch welchen Schlossberger's „Chemie der Gewebe" imponirt, und es nimmt endlich mit der nämlichen Sorgfalt auf die Methoden der Analyse Rücksicht, die man in Heintz' Zoochemie antrifft. Auch in den Literaturangaben herrscht eine anerkennenswerthe Vollständigkeit. Allen, die sich mit dem heutigen Zustand der physiologischen Chemie etwas genauer vertraut machen wollen, kann daher das Werk zum Studium empfohlen werden; namentlich aber dürfte sich dasselbe als ein Hand- und Hülfsbuch zum Nachschlagen eignen.

Heidelberg. Dr. Wundt.

Wurtz. **Umwandlung des Aldehyds in Alkohol.**

Compt. rend. LIV. 915.

Der Verf. hat zunächst seine früheren Versuche, den Aldehyd durch directe Addition von Wasserstoff in Alkohol überzuführen wiederholt und dasselbe negative Resultat erhalten. Er sah, dass der durch Einwirkung von Zink auf verdünnte Schwefelsäure entwickelte Wasserstoff die beabsichtigte Umbildung nicht hervorzubringen vermochte, wenigstens war im späteren Destillat keine irgend erhebliche Menge Alkohol nachzuweisen. Auch bei Anwendung von Eisen oder Zinkamalgam statt reinen Zinks und von Salzsäure statt Schwefelsäure trat kein Unterschied in der Reaction hervor.

Verf. schlug nun zum Zwecke jener Ueberführung denselben Weg ein, den er zur Bildung des Alkohols aus Aethylenoxyd verfolgt hatte. Er liess Natriumamalgam auf eine verdünnte wässrige Lösung von Aldehyd einwirken und erhielt hierdurch Alkohol. Bei diesem Verfahren wird jedoch ein Theil des Aldehyds durch das Natron verharzt und so der Einwirkung entzogen. Man verhindert dies leicht, wenn man der Flüssigkeit, die gehörig abgekühlt ist, eine solche Menge Salzsäure zusetzt, dass immer eine schwach saure Reaction vorherrscht. Auf diese Weise geht die Umbildung schnell von Statten und man erhält eine ansehnliche Menge Alkohol.

Nach beendeter Reaction unterwirft man die Flüssigkeit der Destillation und kann aus den zuerst übergehenden Partien mit Hülfe von trocknem kohlensauren Kalium eine alkoholreiche Schicht abscheiden. Bei der Rectification derselben geht der Alkohol zuerst über, dann steigt gegen Ende der Operation das Thermometer nach und nach über 90° und es bleibt eine geringe Menge einer Flüssigkeit zurück, die den Geruch und Geschmack des Acraldehyds von Bauer oder des von Lieben durch die Einwirkung gewisser Salze auf Aldehyd erhaltenen Körpers zeigt.

Der erhaltene Alkohol wurde noch über kohlensaures Kalium und zuletzt über kaustischen Baryt rectificirt und zeigte dann den Geruch und den Siedepunkt des gewöhnlichen Alkohols. Mit Kalium behandelt lieferte er unter Entwickelung von Wasserstoff Kaliumalkoholat. Verf. stellte weiter aus diesem Alkohol Jodäthyl dar, und unterwarf den bei der Destillation zwischen 72° und 73° übergehenden Theil desselben der Analyse. Er erhielt C = 14,7; H = 3,4, während die Formel C_2H_5J : C = 15,2 und H = 3,1 verlangt.

Das gewonnene Jodäthyl gab mit dem oben erwähnten Kaliumalkoholat zusammengebracht, Jodkalium und Aether.

Verf. wirft noch am Schluss die Frage auf, wesshalb wohl die bei der Anwendung von Natriumamalgam zweifellos feststehende Thatsache der Bildung von Alkohol durch Addition von Wasserstoff zu den Elementen des Aldehyds, nicht auch durch den mittels Zink oder Eisen entwickelten Wasserstoff hervorgerufen würde. Vielleicht, meint er, möchte dies daher rühren, dass durch die Atome der letzteren Metalle (Zn = 66, Fe = 56) die Menge von H_2 in Freiheit gesetzt würde, welche als freier Wasserstoff auftreten kann, während durch Natrium (Na = 23) nur 1 Atom H austritt, welches sich dann vorzugsweise leicht entweder mit einem andern Atom H zu freiem Wasserstoff verbindet oder in Substanzen eintritt, die dasselbe aufzunehmen vermögen. Er bemerkt noch, dass sich beim Eintragen von Aethylenoxyd in verdünnte Schwefelsäure und Zink keine Spur Alkohol bilde.

A. W. Hofmann. Untersuchungen über die von Anilin derivirenden Farbstoffe.

Compt. rend. LIV, 428.

In einer früheren Mittheilung [1]) hat Verf. bereits die Bildung einer krystallinischen Basis, des Carbotriphenyltriamins, durch die Einwirkung von Vierfachchlorkohlenstoff (CCl_4) auf Anilin beschrieben und sich deren Entstehen durch Zusammentreten von 3 Mol. Anilin erklärt, die durch 1 At. Kohlenstoff, das 4 Aeq. Wasserstoff ersetzte, zusammengehalten werden:

1) Compt. rend. XLVII, 492; Jahresber. 1858, 351.

$$C_{19}H_{17}N_3 = \left.\begin{matrix} C'''' \\ (C_6H_5)_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_3$$

Zu gleicher Zeit mit dieser Base entstand eine prachtvoll carmoisinroth gefärbte Substanz.

Verf. beschrieb damals sein Verfahren zur Gewinnung dieses Farbstoffes in folgender Weise: Wenn man 1 Theil Zweifachchlorkohlenstoff (CCl_2) mit 3 Th. Anilin, beide in wasserfreiem Zustande, ungefähr 30 Stunden lang auf 170°—180° erhitzt, so erhält man, je nach der Zeit der Einwirkung und je nach der Temperatur, eine weiche, klebrige oder eine harte, spröde schwärzlich gefärbte Masse. Durch Behandeln derselben mit Wasser geht unter Zurücklassung eines mehr oder weniger festen Harzes ein Theil in Lösung. Auf Kalizusatz scheidet sich aus diesem wässrigen Auszug ein ölartiger Körper ab, der eine sehr beträchtliche Menge unzersetzten Anilins enthält. Durch Destillation mit verdünnter Kalilauge ist dieses leicht zu entfernen, und man erhält dann als Rückstand ein zähes Oel, welches nach und nach fest wird und krystallinische Structur annimmt. Durch Behandeln mit kaltem Alkohol und ein- oder zweimaliges Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol erhält man diesen Körper in reinem weissen Zustande, während eine prachtvoll carmoisinrothe Substanz in Lösung bleibt.

Der in Wasser unlösliche Theil der ursprünglichen Masse wird leicht durch Salzsäure aufgenommen und kann aus dieser Lösung durch Alkalien als schmutzigrothes Pulver gefällt werden, welches in Alkohol mit carmoisinrother Farbe löslich ist. Die grösste Menge dieses Körpers besteht aus dem bei jener krystallinischen Basis auftretenden Farbstoffe.

Bei der Einwirkung des Vierfachchlorkohlenstoffs auf Anilin entsteht verhältnissmässig nur wenig von dieser rothen Substanz und ausserdem ist die Temperatur und die relative Menge der angewandten Körper auf den Verlauf der Reaction nicht ohne Einfluss. Ausser dem Carbotriphenyltriamin und dem rothen Farbstoff bilden sich noch andere Basen, die meistentheils amorph und nur in ihren Platinsalzen unterscheidbar sind. Sie verhindern durch ihr ähnliches chemisches Verhalten die Reindarstellung des Farb-

stoffs, und gelang es daher Verf. auch bis jetzt noch nicht, denselben in einem für die Analyse geeigneten Zustande zu gewinnen.

Wie der Vierfachchlorkohlenstoff, so sind auch gewisse Chlorverbindungen von Metallen (Zinnchlorid) und Nitrate (Oxydulquecksilbernitrat) sowie eine grosse Anzahl anderer oxydirender Substanzen fähig, aus dem Anilin diesen carmoisinrothen Farbstoff zu erzeugen.

Mit diesem Körper von so bemerkenswerthen und für die Technik so wichtigen Eigenschaften, haben sich nach einander viele Chemiker befasst. Guignet[1]), Béchamp[2]), Wilm[3]), Persoz, de Luynes und Salvetat[4]), Schneider[5]) und kürzlich E. Kopp[6]) und Bolley[7]) haben Untersuchungen angestellt und sehr von einander abweichende Resultate erhalten. Verf. erklärt diesen Umstand dadurch, dass es sehr schwer ist, den Farbstoff in vollkommen reinem Zustande zu erhalten und dass die geringste Beimengung fremdartiger Substanzen die Eigenschaften des Farbstoffes zu verdecken vermag.

Die von dem Verf. zur Untersuchung verwandte Substanz war von Nicholson in reinem Zustande dargestellt worden und hatte dieser Fabrikant den Farbstoff mit dem Namen *Roseïn* bezeichnet. Verf. schlägt aber statt dessen die Bezeichnung *Rosanilin* vor, um neben der Erinnerung an die Farbe der Lösungen dieses Körpers auch gleichzeitig die Abstammung desselben anzudeuten.

Rosanilin. Das Material, welches sich ganz besonders gut zur Darstellung dieser Base eignet, ist das essigsaure Salz, welches gewöhnlich in der Färberei angewendet und von Nicholson in vollkommener Reinheit dargestellt wird. Die siedende Lösung dieses Salzes liefert beim Zusatz eines grossen Ueberschusses von Ammoniak einen krystallinischen Niederschlag von röthlicher Farbe, welcher die Base in ziemlicher Reinheit darstellt.

---

1) Bull. Soc. chim. Sitzung vom 23. Dec. 1859; Diese Ztschr. III, 194.
2) Ann. de Chim. et Phys. 3. ser LIX, 396; Diese Ztschr. III. 460.
3) Bull. Soc. chim. Sitzung vom 27. Juli 1861.
4) Compt. rend. LI, 538; Diese Ztschr. III, 756.
5) Compt. rend. LI, 1087; Diese Ztschr. IV, 67.
6) Ann. de Chim. et Phys. 3. ser. LXII. 222; Diese Ztschr. IV, 194.
7) Dingl. pol. J. CLX, 57.

Das farblose Filtrat hiervon setzt beim Erkalten Nadeln und Krystalltäfelchen ab, welche vollkommen reines Rosanilin sind. Leider ist die Löslichkeit desselben in Ammoniak und siedendem Wasser so gering, dass man nur eine sehr kleine Quantität der Verbindung vollkommen farblos erhalten kann. In Alkohol ist sie etwas löslicher und bildet eine dunkelrothe Flüssigkeit, in Aether ist sie unlöslich. Der Luft ausgesetzt, färbt sich die Base sehr rasch rosa und wird endlich ganz dunkelroth. Während dieser Farbenänderung bemerkt man übrigens keine Gewichtsveränderung. Bei 100° verliert das Rosanilin rasch eine kleine Quantität anhängenden Wassers; man kann dann aber weiter ohne Gewichtsveränderung bis auf 130° erhitzen; bei noch höherer Temperatur zersetzt es sich unter Entwickelung einer öligen Flüssigkeit, welche der Hauptsache nach aus Anilin besteht, und lässt eine kohlige Masse als Rückstand. Die Analyse des Rosanilins führte den Verf. zu der Formel $C_{20}H_{21}N_3O = C_{20}H_{19}N_3, H_2O$.

Das Rosanilin ist eine entschiedene Base, welche mehrere Reihen von leicht krystallisirbaren Salzen bildet. Die Verhältnisse, in welchen es sich mit den Säuren vereinigt, lassen es als ein dreisäuriges Triamin erscheinen. Der Verf. nimmt an, dass es fähig sei, drei Klassen von Salzen zu bilden und zwar

$$C_{20}H_{19}N_3,HCl$$
$$C_{20}H_{19}N_3,2HCl$$
$$C_{20}H_{19}N_3,3HCl$$

Es ist ihm übrigens bis jetzt nicht gelungen, die mittlere Verbindung darzustellen, die erste Verbindung scheint das Rosanilin besonders leicht zu bilden; überhaupt sind seine Salze mit 1 Aeq. Säure ausserordentlich beständig, so dass sie der Verf. vier- oder fünfmal umkrystallisiren konnte, ohne dass sie sich irgendwie veränderten. Die Salze mit 3 Aeq. Säure zeigten sich dagegen vergleichsweise wenig beständig, indem sie durch die Wirkung des Wassers sowohl, als auch durch die Temperatur von 100° zersetzt wurden. Nach den obigen Formeln schliesst der Verf., dass die farblosen Krystalle der Base ein Hydrat darstellten, während die salzartigen Verbindungen derselben keinen Sauerstoff enthalten. Es gelang dem Verf., die Salze des Rosanilins auf zwei verschiedene Weisen darzustellen:



einmal durch directe Vereinigung mit den betreffenden Säuren, dann aber durch Kochen der Ammoniaksalze der letzteren mit einem Ueberschuss der freien Base. Die Salze mit 1 Aeq. Säure zeigen meistens einen grünen metallischen Glanz, ähnlich dem der Flügeldecken der Canthariden. Bei durchfallendem Lichte erscheinen sie roth und werden bei grösseren Dimensionen undurchsichtig. Die Lösungen in Wasser und Alkohol besitzen eine prachtvoll rothe Farbe. Die Salze mit 3 Aeq. Säure sind gelbbraun von Farbe, sowohl im festen Zustand, als in Lösung; sie sind in Wasser und Alkohol weit leichter löslich als die einsäurigen Salze. Beide Klassen von Salzen sind leicht krystallisirbar, besonders aber die einsäurigen.

Chlorüre. Diese und ganz besonders das einsäurige Salz dienten dem Verf. vorzugsweise zur Feststellung der Formel des Rosanilins. Das einsäurige Salz setzt sich aus siedender Lösung in gut ausgebildeten rhombischen Tafeln, welche häufig sternförmig vereinigt sind, ab. In Wasser ist es schwierig, leichter in Alkohol löslich, in Aether unlöslich. Bei 100° hält es eine geringe Menge Wasser zurück, wird aber bei 130° vollständig wasserfrei. Wie der grösste Theil der anderen Salze des Rosanilins ist es sehr hygroskopisch, was bei der Analyse dieser Verbindungen zu berücksichtigen ist. In mässig verdünnter Salzsäure ist das Monochlorür leichter löslich als in Wasser. Wenn die schwach erwärmte Lösung desselben mit sehr concentrirter Salzsäure vermischt wird, so gesteht sie beim Erkalten zu einem Netzwerk von prachtvollen rothbraunen Nadeln, welche, wenn sie mit concentrirter Salzsäure gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure und Kalk getrocknet sind, der Formel $C_{20}H_{19}N_3 3HCl$ gemäss zusammengesetzt sind. Bei 100° verliert dieses Salz nach und nach seine Säure und wird indigblau. Wenn man es so lange bei dieser Temperatur erhält, bis das Gewicht constant bleibt, so hat man, wie die Analyse zeigte, wieder das Monochlorür. Der Verf. vermuthet, dass die indigblaue Farbe einer unbeständigen, intermediären zweisäurigen Verbindung zukomme. Die beiden untersuchten Chlorüre verbinden sich mit Platinchlorid zu unkrystallisirbaren, nicht leicht rein zu erhaltenden Doppelverbindungen. Aus

den nur approximativ stimmenden Resultaten der Analyse leitet der Verf. folgende Formeln ab:

$$C_{20}H_{19}N_3HCl,PtCl_2$$
$$C_{20}H_{19}N_3 3HCl,3PtCl_2.$$

Das *Bromür* des Rosanilins gleicht in jeder Beziehung dem Chlorür. Es ist noch weniger löslich als dieses. Bei 130° getrocknet, zeigt es die Zusammensetzung $C_{20}H_{19}N_3HBr$.

Das *Sulfat* liess sich leicht durch Auflösen der freien Base in verdünnter kochender Schwefelsäure darstellen. Beim Erkalten setzte es sich in grünen metallisch glänzenden Krystallen ab, welche, einmal umkrystallisirt, rein erhalten wurden. Es ist in Wasser schwer, in Alkohol leichter, in Aether nicht löslich. Bei 130° verliert es eine geringe Menge Wasser und zeigte die Zusammensetzung:

$$\left.\begin{matrix} C_{20}H_{19}N_3, H \\ C_{20}H_{19}N_3, H \end{matrix}\right\} SO_4$$

Das saure Sulfat, welches schwer krystallisirt, hat der Verf. nicht untersucht.

Das *oxalsaure Rosanilin* auf analoge Weise dargestellt, wie das schwefelsaure, zeigt ähnliche Eigenschaften wie dieses. Bei 100° hält es 1 Mol. Wasser zurück und enthält dann die folgenden Bestandtheile:

$$\left.\begin{matrix} C_{20}H_{19}N_3,H \\ C_{20}H_{19}N_3,H \end{matrix}\right\} C_2O_4,H_2O$$

Da die Temperatur, bei welcher das Wasser vollständig ausgetrieben wird, derjenigen, bei welcher sich das Salz selbst zersetzt, sehr nahe liegt, so ist es nicht leicht, es in wasserfreiem Zustande zu erhalten. Es gelang dem Verf. nicht, ein Salz mit einer grösseren Menge Oxalsäure darzustellen.

Das *essigsaure* Rosanilin ist wohl das schönste Salz dieser Reihe. Nicholson hat dasselbe in Krystallen von einem Viertelzoll Dicke erhalten. Es zeigte die Zusammensetzung:

$$C_{20}H_{19}N_3,HC_2H_3O_2.$$

Es ist das löslichste von den Salzen, sowohl in Wasser als in Alkohol; lässt sich aber nicht leicht umkrystallisiren.

Das *ameisensaure* Rosanilin ist dem vorigen sehr ähnlich. Von den übrigen Salzen dieser Base erwähnt der Verf. noch des *chromsauren*, welches er durch Zusatz von Kaliumbichromat zur Lösung des *essigsauren* Salzes in Form eines ziegelrothen Niederschlags erhielt, welcher sich durch siedendes Wasser in ein grünes, krystallinisches, fast unlösliches Pulver, verwandelte. Ferner giebt er an, dass das *pikrinsaure* Salz in prachtvollen rothen Nadeln krystallisire, welche ebenfalls in Wasser sehr schwer löslich sind.

Zur weiteren Controle der oben aufgestellten Formeln für das Rosanilin und seine Verbindungen hat der Verf. noch verschiedene Umsetzungen desselben studirt.

Wirkung von Reductionsmitteln auf das Rosanilin. Durch nascirenden Wasserstoff oder Schwefelwasserstoff wird das Rosanilin heftig angegriffen. Eine Lösung desselben in Salzsäure wird in Berührung mit Zink sehr bald entfärbt, die Flüssigkeit enthält ausser Chlorzink das Chlorür eines neuen Triamins, welches sowohl in seinen Verbindungen als im freien Zustande vollkommen farblos ist. Der Verf. schlägt den Namen *Leucanilin* für dasselbe vor. Da die Trennung des neuen Körpers von dem Zink sehr mühsam ist, so stellte ihn der Verf. mittels Schwefelammonium dar. Er brachte ein Salz des Rosanilins mit Schwefelammonium zusammen, digerirte längere Zeit und erhielt so eine geschmolzene Masse, welche beim Erkalten fest wurde. Sie war zerbrechlich und kaum krystallinisch, erwies sich aber als fast vollständig reines Leucanilin. Der Verf. überzeugte sich, dass man diesen Körper mit Hülfe der Handelsproducte, welche man unter dem Namen *Fuchsin* oder *Magenta* kauft, ebenfalls darstellen kann. Zur Reinigung des hieraus gewonnenen Products wurde die gelbe harzartige Masse in Pulver verwandelt, mit Wasser von Schwefelammonium gereinigt und in verdünnter Salzsäure gelöst. Die so gewonnene dunkelbraune Lösung liefert bei Zusatz von concentrirter Salzsäure einen reichlichen krystallinischen Niederschlag, welcher je nach dem Grade der Reinheit des verwendeten Rohmaterials von brauner oder gelber Farbe ist. Wiederholtes Auswaschen mit concentrirter Salzsäure, worin der Niederschlag fast unlöslich ist, bewirkt eine theilweise Reinigung; in den meisten Fällen aber ist es nöthig,



mehreremal wie angegeben zu lösen und zu fällen. Vor dem letzten Zusatz der concentrirten Salzsäure erwärmt man die Lösung zum Sieden und erhält so beim Erkalten das neue Chlorür in der Form von wohlausgebildeten rectangulären Tafeln, welche immer sehr klein, sehr häufig glänzend weiss sind. Eine neue Krystallisation aus Wasser, worin sie ausserordentlich leicht löslich sind, genügt zu ihrer Reindarstellung. Statt dessen kann man sie auch in Alkohol lösen und durch Aether, in welchem sie ganz unlöslich sind, niederschlagen. Das so gereinigte Chlorür liefert bei Zusatz von Ammoniak das freie Leucanilin in Gestalt eines vollkommen weissen Pulvers, welches eine schwache Rosafärbung annahm, als es längere Zeit der Luft des Laboratoriums ausgesetzt war. In kaltem Wasser ist es kaum, in heissem Wasser sehr wenig löslich und scheidet sich beim Erkalten daraus in kleinen Krystallen aus. Von Alkohol wird es reichlich, von Aether nur wenig gelöst. Es gelang dem Verf. nicht, mittels dieser Flüssigkeiten schöne Krystalle zu erhalten. Das beste Lösungsmittel scheint eine Auflösung des oben beschriebenen Chlorürs zu sein, in welchem das Leucanilin äusserst löslich ist und aus welcher es sich beim Erkalten in Form von verfilzten Nadeln abscheidet, die häufig rundliche Gruppen bilden. Das Leucanilin kann im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet werden, ohne seine Farbe zu ändern; bei vorsichtigem Erhitzen wird es roth und schmilzt bei 100° zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer weniger gefärbten Masse erstarrt. Es ist wasserfrei und nach der Analyse der im Vacuum oder bei 100° getrockneten Substanz der Formel

$$C_{20}H_{21}N_3$$

gemäss zusammengesetzt. Der Verf. bestätigte diese Formel durch Untersuchung des Chlorürs, eines gut krystallisirten Platindoppelsalzes und endlich des Nitrats, welches er ebenfalls in schönen Krystallen erhalten konnte.

Chlorwasserstoffsaures Leucanilin wurde nach der oben angegebenen Methode dargestellt, es ist dreifach sauer und hält nach dem Trocknen im Vacuum 1 Mol. Wasser zurück, so dass es der Formel $C_{20}H_{21}N_3 3HCl + H_2O$ entsprechend zusammengesetzt ist. Es kann nicht, wenigstens nicht in Berührung mit der Luft bei

100° getrocknet werden, aber man kann, obgleich schwierig, das Wasser austreiben, wenn man es hinreichend lange Zeit in einem Wasserstoffstrom bei 100° erhitzt. Der Verf. hat vergeblich versucht, ein Salz mit weniger Säure darzustellen, indem er die Lösung des erwähnten Chlorürs mit einem Ueberschuss von Leucanilin kochte. Dieses schied sich beim Erkalten der Flüssigkeit in prachtvollen Krystallen aus und das ursprüngliche Chlorür blieb in Lösung.

Das *Platindoppelsalz des Leucanilins* erhielt der Verf., indem er zu einer mässig concentrirten lauwarmen Lösung des Chlorürs Platinchlorid hinzusetzte, beim Erkalten in gut ausgebildeten orangegelben glänzenden Prismen, welche in kaltem Wasser schwer löslich sind und durch kochendes Wasser zersetzt werden. Bei 100° getrocknet enthalten sie noch 1 Mol. Wasser, welches bei höherer Temperatur, obgleich schwierig, ausgetrieben werden kann. Mehrere Analysen ergaben die folgende Zusammensetzung:

$$C_{20}H_{21}N_3 3HCl\ 3PtCl_2 + H_2O.$$

Das *salpetersaure Salz* stellt weisse gut ausgebildete Nadeln dar, welche in Wasser und Alkohol löslich, in Aether unlöslich und in Salpetersäure ziemlich schwer löslich sind. Im Vacuum getrocknet enthalten sie $C_{20}H_{21}N_3 3HNO_3 + H_2O$.

Der Verf. konnte das Krystallwasser nicht entfernen, weil sich das Salz bei 100° zersetzte.

Das Leucanilin wurde der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff, Benzoylchlorür und mehrerer anderen Agentien ausgesetzt: in allen Fällen wurde es sofort angegriffen und bildete neue Verbindungen von ausgezeichneter Krystallisationsfähigkeit.

Es gelang dem Verf. das Leucanilin durch Oxydationsmittel wieder in Rosanilin zu verwandeln; er vergleicht in dieser Beziehung die beiden Basen mit dem weissen und blauen Indigo.

Der Verf., mit dem weiteren Studium der Zersetzungsproducte der beiden genannten Basen beschäftigt, theilt vorläufig mit, dass dieselben in salpetersaurer Lösung sehr energisch durch salpetrige Säure angegriffen werden und dabei neue Basen bilden, deren Platinverbindungen sich durch ihre Explosibilität bei Berührung mit

Wasser in der Siedhitze und selbst mit Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur auszeichnen.

W. *Heintz.* Ueber die Diglycolsäure (Paraäpfelsäure).

Pogg. Ann. CXV. 280.

In einer früheren Abhandlung [1]) theilte der Verf. die Entdeckung einer neuen Säure mit, welche mit der Aepfelsäure isomer ist, und deren Baryt- und saures Ammoniaksalz er einer näheren Untersuchung unterworfen hatte. Seitdem hat er sich vielfach mit der Bildungsweise dieser, von ihm Paraäpfelsäure genannten Säure beschäftigt, indem er die Ansicht hegte, dass sie das Radical Glycolyl zweimal enthalte und desshalb Diglycolsäure genannt werden könne. Als er schon längere Zeit mit diesen Versuchen beschäftigt war, gelang es Wurtz [2]) dieselbe Säure durch Oxydation des Diglycols mittels Salpetersäure zu erzeugen.

Diglycolsäurehydrat stellt der Verf. dar, indem er das saure diglycolsaure Ammoniak in wässriger Lösung genau mit Ammoniak sättigt, in die kochende Flüssigkeit eine ebenfalls kochende Bleizuckerlösung eingiesst, das sich nach einiger Zeit allmälig abscheidende weisse Salz mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat vom Schwefelblei zur Krystallisation eindampft. Die hierbei sich ausscheidenden grossen, farblosen Krystalle stellen gerad-rhombische Prismen dar, die besonders in zwei von einander verschiedenen Combinationsformen beobachtet wurden. Der Luft ausgesetzt, verlieren sie an Gewicht und werden weiss und undurchsichtig. Die Analyse der Säure führte zu derselben Formel, welche Wurtz für sein Diglycolsäurehydrat aufgestellt hat:

$$C_4H_6O_5$$

Im krystallisirten Zustande enthält sie 1 Mol. Wasser. Sie reagirt und schmeckt stark sauer, löst sich in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwieriger. Die concentrirte wässrige Lösung wirkt nicht drehend auf die Polarisationsebene. Sie schmilzt unter

---

1) Pogg. Ann. CIX, 301 und 470.

2) Compt. rend. LI, 162.

150° C. und erstarrt beim Erkalten theils strahlig- theils blättrig-krystallinisch. Die wässrige Lösung dieser Masse liefert beim Verdunsten wieder die ursprünglichen Krystalle.

Diglycolsaures Kali Die Säure bildet ein saures und ein neutrales Kalisalz. Das saure wurde in derselben Weise, wie man gewöhnlich saure Salze zu erzeugen pflegt, aus dem Säurehydrat dargestellt. Es schieden sich dabei schwerlösliche Kryställchen aus, die durch Umkrystallisiren in ziemlicher Grösse erhalten werden konnten. Sie bilden rhombische Prismen, die oft trübe erscheinen. In Wasser sind sie schwer, in Alkohol nicht löslich; sie enthalten kein Wasser. Die Analyse der bei 110° getrockneten Substanz führte zu der Formel $C_4H_5KO_5$. Das neutrale Salz, durch Sättigung der Diglycolsäure oder des sauren Salzes erhalten, liefert beim Abdampfen einen dicken Syrup, der sich über Schwefelsäure mit einer weissen dicken Schicht bedeckt, welche aus langen nadelförmigen Krystallen besteht, deren Form nicht deutlich beobachtet werden konnte. An feuchter Luft sind sie zerfliesslich, in Alkohol, selbst in der Kochhitze sind sie unlöslich.

Natronsalze. Das saure Salz krystallisirt in kleinen tafelförmigen Krystallen, deren Form nicht bestimmbar war. In Wasser löst sich dieses Salz schwer, aber leichter als das entsprechende Kalisalz; in Alkohol ist es unlöslich. Die Analyse der bei 130° getrockneten Substanz führte zu der Formel:

$$C_4H_5NaO_5.$$

Das neutrale Salz verhält sich bei der Darstellung, wie das entsprechende Kalisalz, zerfliesst nicht an der Luft, aber ist ebenfalls, selbst in kochendem Alkohol unlöslich.

Ammoniaksalze. Das saure Salz wurde erhalten, indem man die freie Säure mit Ammoniak übersättigte und die Lösung kochend eindampfte. Nachdem das überschüssige Ammoniak entwichen war, wurde die Flüssigkeit sauer und endlich schied sich das in kaltem Wasser schwer lösliche Salz in Form langer prismatischer Krystalle ab. Aus den Analysen ergab sich die Formel $C_4H_5(NH_4)O_5$. 100 Theile Wasser lösen 3.08 bis 3.44 Theile, es bildet leicht übersättigte Lösungen, kochender käuflicher absoluter Alkohol nimmt davon so viel auf, dass das Filtrat schwach sauer reagirt.

Krystallform: ein schiefes rhombisches Prisma mit starker Abstumpfung der schiefen Seitenkanten. Das neutrale Salz konnte nicht in reinem Zustande dargestellt werden, ebenso das diglycolsaure Natronammoniak.

Das Kalinatronsalz wurde durch Sättigen des sauren Kalisalzes mit Natron dargestellt. Der beim Abdampfen bleibende syrupartige Rückstand setzte endlich kleine perlmutterglänzende Krystalle ab, welche in Wasser leicht, in Alkohol nicht löslich sind. Schon unter 100° schmelzen sie in ihrem Krystallwasser, von dem sie 2 Mol. enthalten. Die Analyse des wasserfreien Salzes ergab die Zusammensetzung $C_4H_4KNaO_5$.

Diglycolsaure Magnesia konnte der Verf. darstellen, indem er die Säure in wässriger Lösung mit Magnesiahydrat sättigte. Die Lösung zur Trockne verdampft, hinterlässt eine amorphe Salzmasse, die sich beim Kochen mit Wasser erst wieder löst. Beim Erkalten der concentrirten heissen Lösung schied sich nur eine kleine Menge des Salzes in mikroskopischen Krystallen aus, die geradrhombische Prismen zu sein schienen. Es enthält eine bedeutende Menge chemisch gebundenen Wassers, welches erst bei 200° und mehr vollständig entweicht. Selbst bei 240° wird das wasserfreie Salz nicht zersetzt. Die Analyse führte zu folgender Formel $C_4H_4Mg_2O_5 + 3H_2O$.

Das *Kalksalz* erhielt der Verf. durch Sättigen einer Diglycolsäurelösung mit Kalkmilch und Umkrystallisiren. Er fand die Eigenschaften vollständig übereinstimmend mit den von Wurtz für dieses Salz angegebenen. Er bestimmte nur den Wasser- und Kalkgehalt und erhielt dieselben Resultate wie Wurtz, welche der Zusammensetzung $C_4H_4Ca_2O_5 + 6H_2O$ entsprechen.

Das *Strontiansalz* kann nach dem Verf. entweder durch Fällen eines löslichen Salzes der Diglycolsäure mit Chlorstrontium oder durch Sättigen der Säure mit Strontianhydratlösung dargestellt werden. Es entsteht dabei ein farbloser, körnig krystallinischer Niederschlag, der in kaltem Wasser schwer, in Alkohol unlöslich ist. Der Analyse gemäss ist seine Zusammensetzung $C_4H_4Sr_2O_5 + H_2O$.

Das *Barytsalz* wurde durch Fällung einer schwach sauer reagirenden Lösung des Ammoniaksalzes mit Chlorbaryum dargestellt.

Es musste öfter umkrystallisirt werden, um es von Chlorbaryum rein zu erhalten. Die Analyse ergab die dem Strontiansalz entsprechende Zusammensetzung; bei diesem, wie bei jenem konnte das Krystallwasser erst bei 240° ausgetrieben werden.

Das *Zinksalz* erhielt der Verf. in zwei verschiedenen Formen: einmal mit 3 Mol. Krystallwasser, das andere Mal wasserfrei. Das letztere bildete sich, als eine so stark verdünnte Lösung von schwefelsaurem Zink und diglycolsaurem Alkalisalz, dass nicht sogleich ein Niederschlag entstand, auf dem Wasserbade eingedampft wurde. Es setzte sich in blättrig-krystallinischer Form ab. Auf einem Filter gesammelt, wurde es wiederholt in wenig Wasser vertheilt und ausgepresst, bis es vollkommen rein war.

Durch freiwilliges Verdunsten der Mutterlauge von diesem Salz entstanden kleine, wasserklare, schief-rhombische Prismen, die 21,35 Proc. Wasser enthielten.

Das *Kupfersalz* bildet sich beim Vermischen concentrirter Lösungen von neutralem diglycolsauren Alkalisalz und Kupfervitriollösung in Form eines, selbst unter dem Mikroskop wenig krystallinisch erscheinenden Niederschlags, der durch Waschen mit Wasser leicht rein erhalten wurde. In Wasser ist er schwer, in Alkohol nicht löslich. Beim Erwärmen bis zu 180° C. bleibt er unverändert, bei stärkerer Hitze schwärzt er sich, ohne zu schmelzen, bei 180° waren 3,13 Proc. Wasser weggegangen, der Formel $2\mathrm{C}_4\mathrm{H}_4\mathrm{Cu}_2\mathrm{O}_5+\mathrm{H}_2\mathrm{O}$ entspricht ein Wassergehalt von 4,41 Proc. Von der Reinheit des Salzes hatte sich der Verf. vorher überzeugt.

Das *Bleisalz* wurde als ein weisser Niederschlag erhalten, der sich erst nach einiger Zeit und besonders beim Rühren ausschied, wenn man eine neutrale Lösung eines diglycolsauren Alkalis mit Bleizuckerlösung versetzte. Es lässt sich leicht mit Wasser auswaschen und bildet dann kleine schneeweisse mikroskopische Prismen, deren Endflächen sehr spitze Winkel miteinander bilden. Es enthält kein Krystallwasser; bei 150° verliert es nicht an Gewicht, bei 200° färbt es sich etwas, bei noch höherer Temperatur wird es schwarz, schmilzt und hinterlässt, wenn man an der Luft erhitzt, ein Gemisch von Bleioxyd und Blei. In Wasser ist es nicht, in Salpetersäure und Salzsäure leicht löslich. Der Analyse gemäss

ist es das neutrale Salz. Ein Bleisalz mit höherem Bleigehalt darzustellen, gelang dem Verf. nicht.

Verf. hatte die zu den oben mitgetheilten Versuchen verwendete Säure, wie die zuerst gewonnene Portion als Nebenproduct der Darstellung von glycolsaurem Natron erhalten. Da die Diglycolsäure hier nur in sehr geringer Menge entsteht, so erschien es dem Verf. wünschenswerth, eine andere Methode aufzusuchen, welche mit Sicherheit eine grössere Ausbeute erwarten lasse.

Er versuchte zunächst die Einwirkung des glycolsauren Natrons auf Monochloressigsäure und den Aether dieser Säure bei 160 bis 200° C.

In beiden Fällen erhielt er Glycolid, aber keine Diglycolsäure. Nur einmal als Monochloressigsäureäther mit glycolsaurem Natron unter Alkoholzusatz in zugeschmolzenem Rohr erhitzt worden, hatte der Verf. eine kleine Menge von Diglycolsäure durch die Schwerlöslichkeit derselben und die Formen der Baryt- und des sauren Ammoniaksalzes nachweisen können.

Glycolid und Glycolsäure lieferten ihm beim Erhitzen ebenfalls nicht das gewünschte Resultat. Ebenso nicht ein starkes Einkochen einer Lösung von glycolsaurem Natron oder Kochen von Kalihydratlösung mit Glycolid. Auch beim Erhitzen eines Gemisches von monochloressigsaurem Natron [1]) mit glycolsaurem Natron bildete sich keine Diglycolsäure.

Dagegen gewann Verf. beim Erhitzen der Glycolsäure auf 200° bis 240° etwas Diglycolsäure, jedoch in so geringer Menge, dass sich darauf keine Darstellungsmethode gründen lässt. [2])

---

1) Das zu diesem Versuch angewendete monochloressigsaure Natron war durch Sättigung der wässrigen Lösung der Säure mit kohlensaurem Natron gewonnen. Die Lösung wurde im Vacuum verdunstet, aber keine deutliche Krystallisation erhalten. Eine im Vacuum vollkommen getrocknete Probe im Luftbad erhitzt blieb vollständig unverändert bei einer Temperatur, die 100° nicht ganz erreichte, aber bei 100° oder etwas darüber erhitzt schmolz sie, wurde braun und blähte sich auf. Unter 100° erhielt der Verf. das Salz ganz wasserfrei.

2) Bei anhaltendem Erhitzen entstand Glycolid, das sehr braun gefärbt war; wurde der Versuch in einem Destillirapparat vorgenommen, so erhielt Verf. im Destillat Dioxymethylen, er stellt die Frage: „Sollte das Dioxymethylen nicht als der Aldehyd des näheren (typischen) Radicals der Glycol-

Bei einem Versuch, Diglycolsäure durch Kochen von Monochloressigsäure mit Wasser darzustellen, fand der Verf., dass zwar diese Säure nicht, wohl aber Glycolid beim Eindampfen der Flüssigkeit im Wasserbad gebildet wird. Er meint, dasselbe sei in diesem Falle durch Einwirkung der Salzsäure auf Glycolsäure gebildet worden.

Früher hatte Verf. gelegentlich beobachtet, dass Diglycolsäure in reichlicher Menge gebildet wird, wenn man die wässrige Flüssigkeit von dem Monochloressigsäureäther, (indem man diesen durch Einleiten von Salzsäure in eine alkoholische Lösung der Monochloressigsäure bereitet und mit Wasser abscheidet) mit Kalkhydrat kocht. Die filtrirte Flüssigkeit setzte beim Erkalten eine reichliche Menge von diglycolsaurem Kalk ab. Er übergoss daher einige Gramme Monochloressigsäure in einem geräumigen Kolben mit viel Wasser, übersättigte die Lösung mit Kalkhydrat und kochte sie so lange, bis sie wieder sauer reagirte, dann setzte er wieder etwas Kalkhydrat zu und setzte dies so lange fort, bis die alkalische Reaction nicht mehr verschwand. Er leitete dann Kohlensäure durch die kochende Flüssigkeit und filtrirte kochend heiss. Beim Erkalten des Filtrats setzte sich eine reichliche Krystallisation von diglycolsaurem Kalk ab. Das Filtrat hiervon wurde im Wasserbad zur Trockne verdunstet und mit Alkohol das Chlorcalcium ausgezogen. Aus dem entstandenen Rückstand oder Niederschlag gewann der Verf. noch weiteren diglycolsauren und in der Mutterlauge auch glycolsauren Kalk.

Verf. schliesst seine Abhandlung mit folgender Bemerkung: „Wenn es mir auch nicht gelungen ist, eine Methode der Darstellung der Glycolsäure aufzufinden, durch welche der Nachweis geliefert wurde, dass diese Säure zwei Atome Glycolyl enthält, so sind die vielen dessbalb angestellten Versuche doch Veranlassung gewesen, dass ich eine Methode fand, durch welche fast die ganze Menge der Monochloressigsäure in Diglycolsäure übergeführt wird,

---

säure angesehen werden können?" (Ich glaube man kann diese Frage bejahen, ich habe wenigstens schon vor längerer Zeit gegen Buttlerow dieselbe Ansicht ausgesprochen. E.)

durch welche es also gelingt, diese Säure auf sehr einfache Weise in reichlicher Menge darzustellen. Den erst erwähnten Beweis zu führen, ist aber auch desshalb minder erforderlich, als Wurtz's Methode der Darstellung dieser Säure jene Annahme zur Genüge rechtfertigt."

(Wenn man die Diglycolsäure mit der Monochloressigsäure vergleicht, so muss man auf den Gedanken kommen, dass diese beiden Säuren in der Beziehung zu einander stehen, dass das Chlor der Monochloressigsäure in der Diglycolsäure durch Sauerstoff vertreten ist. Da aber 1 Atom Sauerstoff mit zwei Affinitäten wirkt, so ist es begreiflich, dass zwei Molecüle Monochloressigsäure erforderlich sind, um das 2 affine Sauerstoffatom als Chlorsubstituens zur Wirkung zu bringen. Da ich ebenfalls schon seit längerer Zeit mit einer Arbeit über die Glycolsäuren beschäftigt bin, so wird es nicht ungerechtfertigt erscheinen, wenn ich mittheile, dass es meine Absicht war, die Diglycolsäure aus monochloressigsaurem Oxydquecksilber mit Natronhydrat oder einem zweiten Molecül Quecksilberoxyd darzustellen. Ich wählte das Quecksilbersalz, weil ich glaubte von der 2affinen Wirkung des Quecksilberatoms könnte man erwarten, dass es 2 Molecüle Monochloressigsäure vereinigte zu einem Salz, welches man nach den früher von mir gebrauchten topographischen Formeln in folgender Weise schreiben könnte:

$$\begin{array}{l} C_2\left\{\begin{array}{l}\Theta\\ H_2\\ Cl\end{array}\right\}\Theta \\ \qquad\qquad\quad Hg \\ C_2\left\{\begin{array}{l}Cl\\ H_2\\ \Theta\end{array}\right\}\Theta \end{array}$$

Wenn nun auf dieses Salz ein Metalloxyd weiter einwirkt, so war es denkbar, dass die beiden Chloratome durch 1 Sauerstoffatom ersetzt würden. Ich wollte versuchen, ob diese Substitution durch Natron vermittelt werden könne, oder ob wieder auch hierzu das Oxyd eines zweiaffinen Metalls nöthig sei.

Verf. hat statt Quecksilbersalz und Quecksilberoxyd Calciumsalz und Kalk angewendet und damit dasselbe erreicht. Ich möchte die Vermuthung aussprechen, dass Verf. keine Glycolsäure, sondern nur Diglycolsäure erhalten hätte, wenn er gleich von

vornherein zu 2 Molecülen Monochloressigsäure 2 Molecüle Kalkhydrat hinzugesetzt hätte (1 Mol. Kalkhydrat = $\mathrm{CaH_2\Theta_2}$)[1]. Ich betrachte die Diglycolsäure als isomer mit dem wahren Anhydrid der Glycolsäure, dessen Zusammensetzung ich in folgender Formel ausdrücke.

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{C_2}\left\{\begin{matrix}\Theta\\ \mathrm{H_2}\\ \Theta\mathrm{H}\end{matrix}\right.\\ \mathrm{C_2}\left\{\begin{matrix}\Theta\mathrm{H}\\ \mathrm{H_2}\\ \Theta\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}\Theta$$

Während die Diglycolsäure eine 2basische Säure ist, wird das Glycorsäureanhydrid ein indifferenter Körper sein. Ob das Anhydrid der Diglycolsäure:

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{C_2}\left\{\begin{matrix}\Theta\\ \mathrm{H_2}\end{matrix}\right.\\ \Theta\\ \mathrm{C_2}\left\{\begin{matrix}\mathrm{H_2}\\ \Theta\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}\Theta$$

identisch oder isomer mit Glycolid ist, lässt sich für jetzt noch nicht entscheiden. Ich behalte mir vor, neben Heintz weitere Versuche über diese im höchsten Grade theoretisch interessante Körperclasse anzustellen.)

Berthelot. **Neue Untersuchungen über die Bildung von Kohlenwasserstoffen.**

Compt. rend. LIV. 515.

„Bei früheren Untersuchungen, welche ich der Academie vor fünf Jahren mitgetheilt habe, zeigte ich die synthetische Bildung der einfachsten Kohlenwasserstoffe und Alkohole aus ihren Elementen. Ich gab bestimmte Methoden zu diesem Zwecke an. Die Einfachheit der Resultate liess mir noch Einiges zu wünschen übrig, ich habe daher neue Untersuchungen unternommen, um die Bildun-

1) $\mathrm{Ca} = 40$ als 2affines Metall betrachtet.

gen in regelmässiger Reihenfolge bewerkstelligen zu können. Wiederholen wir einige schon ermittelte Thatsachen, um die progressive Entwicklung der Verbindungen hervorzuheben:

1) Der Kohlenstoff verbindet sich mit dem Sauerstoff zu Kohlenoxyd; der Wasserstoff mit dem Sauerstoff zu Wasser

$$C_2 + O_2 = C_2O_2;\ H_2 + O_2 = H_2O_2.$$

2) Das Kohlenoxyd und das Wasser vereinigen sich zu Ameisensäure

$$C_2O_2 + H_2O_2 = C_2H_2O_4.$$

3) Die Ameisensäure (im Zustande des Barytsalzes) wandelt sich um in Sumpfgas, Wasser und Kohlensäure, einer einfachen Gleichung gemäss, der analog, nach welcher sich aus Essigsäure Aceton bildet

$$4C_2H_2O_4 = C_2H_4 + 2H_2O_2 + 3C_2O_4.$$

Von hier beginnen meine neuen Erfahrungen.

4) Das reine Sumpfgas, der Einwirkung der Wärme oder besser dem Funken eines kräftigen Inductionsapparats ausgesetzt, erleidet eine bemerkenswerthe Metamorphose. Während sich eine gewisse Menge in ihre Elemente spaltet, bildet ein anderer, sehr beträchtlicher Theil ein complicirteres Carbür: das Acetylen

$$2C_2H_4 = C_4H_2 + H_6$$

Es ist nichts leichter, als auf diesem Wege grosse Quantitäten von reinem Acetylen zu gewinnen, indem man es aus der Oxydulkupferverbindung, die man mit Hülfe des Rohproducts erzeugte, wieder frei macht.

Um diese Resultate in Bezug auf die Bildung des Acetylens aus den Elementen entscheidender zu machen, habe ich dasselbe aus demjenigen Sumpfgas wiedererzeugt, welches ich mit Hülfe von Ameisensäure, d. h. von Kohlenoxyd und Wasser erhielt.

5) Das so erhaltene Acetylen bildet den Ausgangspunkt für neue Verbindungen. So habe ich schon früher [1]) dargethan, dass nichts leichter gelingt, als die Ueberführung des Acetylens in ölbildendes Gas durch einfache Zuführung von Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur

$$C_4H_2 + H_2 = C_4H_4$$

---

1) Compt. rend. L, 808.

Diese Vereinigung lässt sich bewerkstelligen, indem man auf Zink ammoniakalisches Wasser bei Gegenwart der Oxydulkupferverbindung des Acetylens einwirken lässt. Die erhaltenen Producte bestehen aus ölbildendem Gas, Wasserstoff und unverändertem Acetylen. Um sich davon zu überzeugen, behandelt man die Gasmischung mit ammoniakalischem Kupferchlorür, welches gleichzeitig die Kohlenwasserstoffe $C_{2n}H_{2n-2}$ (Acetylen) und die Carbüre $C_{2n}H_{2n}$ (ölbildendes Gas) auflöst; das Acetylen bildet jedoch eine unlösliche Verbindung, welche beim Sieden der Flüssigkeit nicht zersetzt wird, während das ölbildende Gas, welches einfach aufgelöst war, beim Aufkochen entweicht. Dieses kann, nachdem es mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen, der eudiometrischen Analyse unterworfen werden.

6) Das ölbildende Gas seinerseits kann noch weiter mit Wasserstoff verbunden werden zur Bildung des Acetens; zu dem Ende vereinigt man das ölbildende Gas zunächst mit Brom zu $C_4H_4Br_2$ und ersetzt dieses durch Wasserstoff mit Hülfe von Wasser und Jodkalium.

7) Das Sumpfgas erzeugt bei der Einwirkung auf Kohlenoxyd den Kohlenwasserstoff Propylen nach folgender Gleichung

$$2C_2H_4 + C_2O_2 = C_6H_6 + H_2O_2.$$

8) Sumpfgas in eine Röhre von böhmischem Glas eingeschmolzen und auf eine Temperatur erwärmt, bei welcher das Glas anfängt zu erweichen, liefert eine kleine Menge von Naphtalin, während der grösste Theil unverändert bleibt. Die Bildung des Naphtalins kann durch folgende Formel versinnlicht werden:

$$10C_2H_4 = C_{20}H_8 + H_{32}.“$$

(Dem Verfasser ist es, wie Seite 270 mitgetheilt, später gelungen, das Acetylen unmittelbar aus seinen Bestandtheilen zusammenzusetzen, vergleiche auch die nächste Notiz.)

Berthelot, Beiträge zur Geschichte des Acetylens.

Compt. rend. LIV. 1044.

1) Acetylen wird durch den electrischen Funken unter Abscheidung von Kohle zersetzt.

2) Acetylen, mit Chlor gemischt, kann sich unter Explosion zersetzen, indem sich Kohle abscheidet

$$C_4H_2 + Cl_2 = C_4 + 2HCl$$

oder sich mit Chlor zu Acetylenchlorür vereinigen, welches eine dem Oel der holländischen Chemiker ähnliche Flüssigkeit darstellt

$$C_4H_2 + Cl_2 = C_4H_2Cl_2$$

3) Acetylen bildet sich in geringer Menge:

a) Beim Durchleiten von Chlormethyl durch eine nicht ganz bis zum Dunkelrothglühen erwärmte Röhre.

b) Beim Ueberleiten eines Gemenges von Kohlenoxyd und Salzsäure über Siliciummagnesium, das zum Rothglühen erwärmt ist.

Acetylen wurde nicht gebildet:

a) Beim Ueberleiten von Wasserdampf über Spindelbaumkohle, die vorher durch Chlor gereinigt war.

b) Beim Durchschlagen des electrischen Funkens durch ein Gemenge von Wasserstoff und Kohlenoxyd.

c) Beim Ueberleiten eines Gemenges von Wasserstoff und Kohlenoxyd über reines Eisen, was zum lebhaften Rothglühen, später zur Weissgluth erwärmt war.

d) Bei der Einwirkung von Salzsäuregas auf ein vorher stark calcinirtes Gemenge von Aluminium und Kohle, (Verf. arbeitete unter den Bedingungen der Bildung von Chloraluminium).

Im Allgemeinen bildet sich das Acetylen stets, wenn eine organische Substanz durch eine zur Rothgluth erwärmte Röhre streicht, aber es entsteht nicht, wenn man ein Salz oder eine andere organische Verbindung in einer Retorte nur der Destillation unterwirft.

4) Man weiss, dass sich die Acetylenverbindung mit Oxydulkupfer nicht allein durch ammoniakalisches Kupferchlorür, sondern auch durch schwefligsaures Kupferoxydulammoniak bildet. Verf. hat gefunden, dass sie auch durch Kupferchlorür, welches in Chlorkalium gelöst ist, gebildet wird. Man bringt dieses Reagens in das Röhrchen, welches das Acetylen enthält: die Bildung der Ver-

bindung geht dann zwar vor sich, hört aber fast sogleich wieder auf. Fügt man jedoch ein Stückchen Kalihydrat zu, so geht die Bildung der Verbindung mit derselben Leichtigkeit von Statten, als bei der Anwendung von Ammoniak. Die Substanz ist in gleicher Weise explosiv.

Die Acetylenverbindung von Oxydulkupfer kann frei von Chlor und Stickstoff, aber nicht frei von Sauerstoff erhalten werden; sie ist wechselnd zusammengesetzt und leicht veränderlich wie ein Oxysulfür. Nach den Analysen des Verfassers scheint sie die Formel

$$C_4Cu_2H + nCu_2O$$

zu besitzen.

Die Bildung des Acetylens aus jenem Acetylür entspricht folgender Gleichung

$$C_4Cu_2H + HCl = C_4H_2 + Cu_2Cl$$
$$n(Cu_2O + HCl) = n(Cu_2Cl + HO).$$

Die explodirenden Eigenschaften der Substanz leitet der Verf. von der Gegenwart des Sauerstoffs her. Die Explosion derselben erfolgt gegen 120°. Es entsteht hierbei Wasser, Kupfer, Kohle und Kohlensäure mit einer geringen Menge von Kohlenoxyd.

Fleury. Ueber eine Umwandlung des Harnstoffs.

Compt. rend. LIV. 519.

Vergleicht man die Formel des Harnstoffs $C_2H_4N_2O_2$ mit der des Schwefelcyanammoniums $NH_4C_2NS_2$, so sieht man, dass sie sich nur dadurch von einander unterscheiden, dass die eine Substanz Schwefel an der Stelle des Sauerstoffs der andern enthält. Verfasser versuchte daher, durch Behandlung mit geeigneten Agentien die eine in die andere überzuführen.

Er liess zunächst Schwefelkohlenstoff auf Harnstoff einwirken, indem er folgende Gleichung aufstellte:

$$C_2H_4N_2O_2 + CS_2 = CO_2 + NH_4, C_2NS_2.$$

In einer starken Glasröhre brachte er den Harnstoff mit einem leichten Ueberschuss von Schwefelkohlenstoff und absolutem

Alkohol zusammen, schmolz dieselbe vor der Lampe zu und erhitzte sie im Luftbad, während 36 Stunden auf 100°. Die Beendigung der Umsetzung wurde daran erkannt, dass die Flüssigkeit beim Erkalten keine Krystalle von Harnstoff mehr absetzte und eine gelbe Farbe angenommen hatte. Er brach dann vorsichtig die Spitze der Röhre unter Quecksilber ab, es trat eine bedeutende Gasentwicklung auf, die hauptsächlich von Kohlensäure herrührte wie die obige Gleichung vermuthen liess. Die Flüssigkeit enthielt, ausser einem Product mit sehr lang haftendem knoblauchartigen Geruch, Schwefelcyanammonium, welches mit Eisenoxydsalzen die charakteristische blutrothe Färbung hervorbrachte. Auf dem Wasserbade zur Trockne abgedampft, lieferte sie einen Rückstand von zerfliesslichen Krystallen, welche mit verdünnter Kalilauge behandelt, Ammoniak entwickelten, löslich in Wasser und Alkohol waren und mit Untersalpetersäure nicht das für Harnstoff charakteristische Aufbrausen zeigten.

Die Umwandlung des Schwefelcyanammoniums in Harnstoff bot dem Verf. grössere Schwierigkeiten. Er musste dazu eine Substanz verwenden, die Schwefel aufzunehmen und eine äquivalente Menge Sauerstoff abzugeben vermochte. Er versuchte Quecksilberoxyd in Gegenwart von absolutem Alkohol, in einer zugeschmolzenen Röhre bei 100°. Es bildete sich ein in Wasser und Alkohol lösliches Doppelsulfocyanid von Ammonium und Quecksilber, das in zerfliesslichen Nadeln krystallisirte; diese Verbindung ist bisher noch nicht beschrieben worden. Sie bildete sich auch in der Kälte beim Mengen von Schwefelcyanammonium mit Quecksilberoxyd, wobei Ammoniak entweicht.

Harnstoff hatte sich beim beschriebenen Versuch nicht gebildet, ebenso wurde bei der Anwendung von Bleioxyd nur unlösliches Schwefelcyanblei erhalten.

Der Versuch mit Silberoxyd lieferte complicirte Resultate: es bildete sich unlösliches Schwefelcyansilber, Schwefelsilber, lösliches schwefelsaures Silberoxyd und eine Substanz, die mit salpetriger Säure enthaltender Salpetersäure behandelt, eine reichliche Gasentwicklung lieferte, während reine Salpetersäure nicht auf sie einwirkte: eine für Harnstoff charakteristische Reaction. Der Verf.

hat von dieser Substanz keine genügende Menge erhalten können, um sie in krystallisirtem Zustande darzustellen, weil die gedachte Operation in zugeschmolzenen Röhren öftere Explosionen derselben herbeiführte. Er glaubt aber, dass die bei drei Versuchen erhaltene Bildung eines Körpers von jener den Harnstoff so bezeichnenden Reaction nicht unbeachtet bleiben dürfe, und behält sich vor, die Untersuchungen in dieser Richtung fortzusetzen.

E. Hardy. Ueber einige Ulminsubstanzen.

Compt. rend. LIV, 470.

„Wenn Chloroform mit Natrium bei Gegenwart einer geringen Menge Methyl-, Aethyl-, oder Amylalkohol oder Aceton behandelt wird, so tritt unter Gasentwicklung die Bildung von fixen Substanzen ein. Das Gasgemenge besteht aus Wasserstoff, Sumpfgas, Kohlenoxyd. Holzgeist liefert nur Wasserstoff und Kohlenoxyd. Die entstehenden fixen Substanzen sind Chlornatrium und braune, unkrystallisirbare Körper, die sowohl an sich als in ihren Derivaten mit den Ulminkörpern Aehnlichkeit haben.

Aethulminreihe. Mit Alkohol erhält man eine gechlorte Säure, die Chloräthulminsäure:

$$4C_2HCl_3 + 6C_4H_6O_2 + 11Na = \underset{\text{Chloräthulminsäure,}}{C_{12}H_9ClO_4}$$

$$+ \underset{\text{Chloräthulminsaures Natron.}}{C_{12}H_8ClNaO_4} + 2C_2H_4 + 2C_2O_2 + 15H + 10NaCl.$$

Die Chloräthulminsäure, mit Kali behandelt, verwandelt sich in Aethulminsäure und Bioxyäthulminsäure

$$2(C_{12}H_9ClO_4) + 2KHO_2 = 2KCl + \underset{\text{Aethulminsäure}}{C_{12}H_{10}O_4} + \underset{\text{Bioxyäthulminsäure.}}{C_{12}H_{10}O_8}$$

Die Aethulminsäure ist zweibasisch, sie kann 1, 2 und 3 Aeq. Wasserstoff gegen Chlor, Brom und Untersalpetersäure austauschen.

Die Bibromäthulminsäure, mit Schwefelsäure auf 60° erhitzt, liefert einen gebromten Kohlenwasserstoff, das Methulmenbromür

$$C_{12}H_8Br_2O_4 = C_2O_4 + \underset{\text{Methulmenbromür.}}{C_{10}H_8Br_2}$$

Kali führt das Methulmenbromür in Brommethulmen über. In gleicher Weise erhält man das Methulmenchlorür $C_{10}H_8Cl_2$ und das Methulmennitrobromür $C_{10}H_8Br(NO_4)$.

Die Bioxyäthulminsäure $C_{12}H_{10}O_8$ giebt bei der Einwirkung von Brom Bioxybromäthulminsäure $C_{12}H_9BrO_8$ und diese lässt sich durch Kali in Trioxyäthulminsäure $C_{12}H_{10}O_{10}$ überführen, die mit der Cellulose isomer ist.

Methulmin und Amylulminreihe. Man erhielt die der Aethulminreihe correspondirenden Glieder: in der einen die entsprechende Methulminsäure $C_{10}H_8O_4$, Bioxymethulminsäure $C_{10}H_8O_8$ und Hypomethulmenbromür $C_8H_6Br_2$; in der andern Reihe die Amylulminsäure $C_{18}H_{16}O_4$, Bioxyamylulminsäure $C_{18}H_{16}O_4$ und das Butylulmenbromür $C_{16}H_{14}Br_2$."

A. Girard. Notiz über die Bestimmung der Phosphorsäure bei Gegenwart von Eisen und Erdmetallen.

Compt. rend. LIV, 468.

Die früher angegebenen Bestimmungsmethoden der Phosphorsäure bei Gegenwart von Eisen, Thonerde, Kalk und Magnesia beruhen entweder auf der Unlöslichkeit gewisser Phosphate in alkalischen und besonders ammoniakalischen Lösungen oder auf der Unlöslichkeit bestimmter Phosphate in Salpetersäure.

Verf. giebt nun, zur Vermeidung der complicirten Ausführung der bisherigen Methoden folgende Vorschrift, die sich auf die Unlöslichkeit des phosphorsauren Zinnoxyds in Salpetersäure und auf die leichte Zersetzbarkeit desselben durch Schwefelammonium gründet.

Er ging von der Methode von Reynoso aus, nach welcher eine gewogene Menge Zinn der zu untersuchenden Flüssigkeit zugesetzt wird, fand aber, dass das entstehende Gemenge von Zinnoxyd und phosphorsaurem Zinnoxyd fast die ganze Menge des Eisenoxyds enthielt, und dass mit der Phosphorsäure zugleich ein Theil der Thonerde gefällt wurde. Daher veränderte er das Verfahren dahin, dass er den Niederschlag mit Schwefelammonium behandelte,

wodurch er das phosphorsaure Zinnoxyd auflöste, während Eisenoxyd und Thonerde ungelöst zurückblieben.

Nach des Verf. Angabe löst man die zu untersuchende Substanz, welche frei sein muss von Chlorverbindungen in Salpetersäure, und fügt der Lösung eine beliebige Menge Zinn (etwa vier bis fünfmal so viel als die vermuthete Menge Phosphorsäure beträgt) zu. Das Zinn wird durch die Salpetersäure in Zinnoxyd übergeführt, welches die ganze Menge der Phosphorsäure und einen Theil des Eisenoxyds und der Thonerde enthält. Der Niederschlag wird zuerst durch Decantiren und dann auf dem Filter ausgewaschen. Das Filtrat enthält die übrigen Basen, natürlich ausser dem im Niederschlag enthaltenen Theil des Eisenoxyds und der Thonerde. Den ausgewaschenen Niederschlag löst man in einer geringen Menge Königswasser auf, übersättigt dann die Flüssigkeit, in welcher das zerstörte Filter und auch wohl noch etwas ungelöstes phosphorsaures Zinnoxyd enthalten sein kann mit Ammoniak und fügt einen Ueberschuss von Schwefelammonium hinzu.[1]) Es entsteht hierdurch sofort ein Niederschlag von Schwefeleisen und Thonerdehydrat. Verf. lässt die Flüssigkeit ein bis zwei Stunden stehen, filtrirt dann ab und wascht den Niederschlag mit Schwefelammonium, um die letzten Spuren von Zinn zu entfernen. Aus dem erhaltenen Filtrat fällt er dann ohne Weiteres die Phosphorsäure durch Zusatz von schwefelsaurer Magnesia. Der Schwefeleisen- und Thonerdehydratniederschlag wird mit Salpetersäure gelöst, die Lösung filtrirt und der anfänglich erhaltenen Lösung der von der Phosphorsäure getrennten Basen zugesetzt, um diese in der gewöhnlichen Weise von einander zu trennen und zu bestimmen.

Der Verf. giebt zwei Analysen von Gemengen bekannter Quantitäten von Phosphorsäure, Eisenoxyd, Thonerde, Kalk und Magnesia, bei denen sehr nahe übereinstimmende Resultate erhalten wurden.

---

1) Der Niederschlag von Zinnoxyd, phosphorsaurem Zinnoxyd etc. kann auch direct mit Schwefelammonium behandelt werden, die Zersetzung erfordert dann aber längere Zeit.

C. F. *Schönbein.* **Ueber einige durch die Haarröhrchenanziehung des Papiers hervorgebrachte Trennungswirkungen.**

Pogg. Annal. CXIV, 275.

Von den verschiedenen Versuchen, welche der Verf. anstellte, wollen wir nur einige hervorheben, welche am deutlichsten die Trennungswirkungen zeigen. Bei allen Versuchen bediente sich Verf. 8″ langer, 1 Linien breiter Streifen weissen ungeleimten und stark capillaren Papiers; die er eine Linie tief in die Versuchsflüssigkeit eintauchen und einen Zoll hoch capillar benetzen liess.

Kalihaltige Jodkaliumlösung mit 2 Proc. KJ und 1 Proc. KO Gehalt. Ein mit dieser Lösung durch Eintauchen getränkter Papierstreifen wurde in ozonisirter Luft an keiner Stelle gebräunt. Liess man aber in der oben angedeuteten Weise einen Papierstreifen $^{1}/_{2}$ Zoll hoch capillar benetzen, so blieb in der ozonisirten Luft nur die untere benetzte Hälfte farblos, während sich die obere Hälfte augenblicklich bräunte. Ueber der gebräunten Partie erschien übrigens ein schmaler benetzter Streifen völlig farblos. (Diesen oberen farblosen Rand, welcher von reinem Wasser gebildet wird, beobachtete Verf, bei allen seinen Versuchen). Verf. schliesst aus dieser Erscheinung, dass das Wasser, das Jodkalium und Kali das Papier ungleich schnell capillar durchdringe. Er sagt: „Das Wasser eilt voraus, das Jodkalium folgt und dem Salze rückt das Kali nach.“

Jodhaltige Jodkaliumlösung. Als Verf. auf capillarem Wege eine Lösung von $^{1}/_{2}$ Proc. Jodkalium, welche durch Jod braunroth gefärbt war, zollhoch in einen Papierstreifen eindringen liess, beobachtete er, dass die vollen oberen zwei Drittel des benetzten Feldes farblos und nur das untere Drittel gebräunt waren. Führte er dieses Papier in ozonisirte Luft ein, so bräunte sich natürlich auch sofort der weisse Theil des Feldes, mit Ausnahme einer obersten Stelle, welche farblos blieb.

Da bei allen vom Verf. angestellten Versuchen mit wenigen Ausnahmen das Wasser mehr oder weniger schnell voraus eilte, so zweifelt er nicht daran, dass dies überhaupt Regel sei. Er glaubt, dass die von ihm beobachteten Erscheinungen, trotzdem dass dabei

keine Rücksicht auf Concentrations- und Temperaturverhältnisse genommen wurde, für den analytischen Chemiker als qualitatives Unterscheidungsmittel in manchen Fällen von Nutzen sein könnten.

Dr. R. Weber. Ueber die bei der Schwefelsäurefabrication beobachteten Krystalle.

Die Krystalle, welche der Verf. untersuchte, hatte er in folgender Weise dargestellt: In rauchende Salpetersäure wurde unter guter Abkühlung trockenes Schwefligsäuregas eingeleitet bis eine breiartige Masse entstanden war. Diese wurde in dünner Lage auf einen trockenen Ziegelstein gebracht und so unter eine Glocke über Schwefelsäure gestellt.

Nach 2 bis 3 Tagen erschien die aus Krystallblättchen bestehende Masse schneeweiss und trocken.

Der Verf. bemerkt noch, dass es sehr wesentlich sei, bei der Darstellung nicht alle Salpetersäure zu zersetzen, da die Krystalle gerade in dieser Säure wenig löslich seien. Feuchte schweflige Säure mit Untersalpetersäure liefere dasselbe Product.

Die Analyse dieser Krystalle wurde in folgender Weise ausgeführt: In der wässrigen Lösung wurde Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt, der ausgewaschene Niederschlag getrocknet und geglüht, dann mit chlorwasserstoffhaltigem Wasser ausgekocht wieder geglüht und gewogen. Die Wasserbestimmung geschah in ganz ähnlicher Weise, wie sie Weltzien [1]) ausführte.

Der Stickstoff wurde in einer graduirten Glocke aufgefangen und gemessen, nachdem die Substanz durch Glühen mit Magnesia zersetzt und die Gase über glühendes Kupfer geleitet worden waren.

Zur Sauerstoffbestimmung wurde die Substanz in einem Gläschen mit concentrirter Schwefelsäure, welche sie nicht zersetzt, gelöst, das Gläschen sammt Inhalt in eine Kochflasche gebracht, welche eine mit Schwefelsäure versetzte Lösung einer gewogenen Menge von Eisenvitriol und statt Luft Kohlensäure enthielt. Der nicht

---

1) Ann. Chem. Pharm. CXV. 218.

oxydirte Eisenvitriol wurde nach Austreibung des Stickoxyds durch Kochen, mit Chamäleon zurück titrit. Auf diese Weise wurde also der Sauerstoff bestimmt, welcher mehr als zur Bildung von Stickoxyd nöthig, in der Verbindung vorhanden ist. Ohne Anwendung der Schwefelsäure als Lösungsmittel erhalte man keine genauen Resultate.

Die Ergebnisse der Analyse führten den Verfasser zu dem Ausdruck

$$2SO_3 + HO + NO_3$$

für die Zusammensetzung der Krystalle.

Dieser Ausdruck repräsentirt ganz dieselbe Verbindung, welche Weltzien (a. o. a. O.) durch Zusammenbringen von Salpetrigsäureanhydrid, welches nach der Methode von Fritsche dargestellt war mit Schwefelsäurehydrat erhielt. Weltzien giebt dafür die rationelle Formel

$$\left.\begin{matrix} S_2''O_4 \\ H.NO_2 \end{matrix}\right\} O_4$$ [1]

Weber erhielt ausserdem bei Einwirkung von Untersalpetersäure auf Schwefelsäureanhydrid eine Verbindung von der Zusammensetzung

$$2SO_3 + NO_3,$$

welche ohne Zweifel identisch ist mit der von de la Prevostaye[2]) durch Zusammenbringen von flüssiger Untersalpetersäure mit flüssiger schwefliger Säure, und später von Brüning[3]) durch Einwirkung von Stickoxyd auf Schwefelsäureanhydrid dargestellten Körper.

(Wenn man die analytischen Ergebnisse, die aufeinander wirkenden Substanzen und die Nebenproducte der Reactionen der von den verschiedenen Forschern untersuchten Verbindungen in's Auge

---

[1]) Die andere Verbindung, welche Weltzien in derselben Abhandlung beschreibt und deren Zusammensetzung er durch folgende Formel ausdrückt

$$2\left(\left.\begin{matrix} S_2''O_4 \\ N''O_2 \end{matrix}\right\} O_4\right) + \left.\begin{matrix} S_2''O_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4 + 2aq.$$

scheint eine additionelle Verbindung oder ein Gemenge der obigen Substanz mit Schwefelsäure zu sein.

[2]) J. pr. Chem. XXI. 401.

[3]) Ann. Chem. Pharm. XCVIII. 377.

fasst, so hat man wohl für alle Fälle die Berechtigung anzunehmen, dass die Componenten in ähnlicher Weise geordnet sind, wie in dem Schwefelsäurehydrat. Wenn wir dieses nach der Formel

$$S\Theta_2\begin{cases}\Theta H\\ \Theta H\end{cases}$$

zusammengesetzt betrachten, blos um einen Situationsplan zu haben, so können wir sagen, dass die Verbindung $2SO_3 + HO + NO_3$ von Weber oder die $\left.\begin{matrix}S_2O_4\\ HNO_2\end{matrix}\right\} O_4$ von Weltzien die folgende Abänderung der Schwefelsäure ist

$$S\Theta_2\begin{cases}\Theta H\\ N\Theta_2\end{cases}$$

ganz entsprechend dem Chlorschwefelsäurehydrat

$$S\Theta_2\begin{cases}\Theta H\\ Cl\end{cases}$$ [1])

Die von de la Prevostaye, Brüning und Weber dargestellte Verbindung $2SO_3NO_3$ kann als eine Abänderung der Schwefelsäure in folgender Art betrachtet werden:

$$\begin{matrix}S\Theta_2\begin{cases}N\Theta_2\\ \Theta\end{cases}\\ S\Theta_2\{N\Theta_2\end{matrix}$$ (Anhydrid der vorigen Verbindung).

Es ist möglich, dass hier die zwei unter einander verschiedenen Verbindungen:

$$S\Theta_2\begin{cases}N\Theta_2\\ \Theta H\end{cases} \text{ und } S\Theta_2\begin{cases}\Theta H\\ N\Theta_2\end{cases}$$

zusammengetreten sind und in jeder derselben das ΘH substituirt wird durch 1 Affinität Sauerstoff, es ist aber auch eben so gut denkbar, dass die beiden Reste $S\Theta_2N\Theta_2$ identisch sind und von demselben Schwefelsäuresubstitut herrühren.) (Chem. Centrbl. VII. 280.)

---

1) Ich halte es für möglich, dass zwei verschiedene Verbindungen derselben Zusammensetzung existiren können, je nachdem das eine oder das andere ΘH durch dasselbe Substituens vertreten ist. Die Untersuchungen der bis jetzt dargestellten $N\Theta_2$ Verbindungen lassen aber noch keine Unterscheidung zu.

L. Grandeau. Ueber das Vorkommen von Rubidium in gewissen alkalihaltigen Natur- und Industrieproducten.

Compt. rend. LIV, 450.

Verfasser hat einestheils die Rückstände von der Salpeterraffinerie in Paris und anderntheils einige Substanzen, die bei der Darstellung der Potasche aus der Schlempenkohle von Runkelrüben erhalten wurden, auf ihren Gehalt an Rubidium untersucht.

Er unterwarf zunächst die Rückstände der genannten Raffinerie aus den Jahren 1861 und 1862, sowie die Mutterlaugen, die die letzteren lieferten und das Auswaschwasser derselben der Analyse, indem er auf folgende Weise verfuhr: Er bestimmte in 2 Kilogr. durch Trocknen und Calciniren, um die organischen Substanzen zu zerstören, den Verlust, nahm dann ein bestimmtes Gewicht, 20—30 grm., des trocknen Rückstandes in salzsäurehaltigem Wasser auf, filtrirte und concentrirte die Lösung, wenn dies erforderlich war und fällte mit Platinchlorid. Der Niederschlag wurde mit Alkohol ausgewaschen und gewogen, dann mit kochendem Wasser so lange behandelt, bis das Filtrat im Spectralapparate keine Kaliumlinie mehr zeigte.

Verfasser fand so in den untersuchten Substanzen folgende annähernde Werthe für den Rubidiumgehalt.

Rückstand von 1861.	1 Kilogr. geschmolzener Rückstand entspricht 1,240 Kilogr. rohem Rückstand.
	1 Kilogr. geschmolzener Rückstand enthält 2,64 Grm. Chlorrubidium.
	1 Kilogr. roher Rückstand enthält 2,13 Grm. Chlorrubidium.
Rückstand von 1862	1 Kilogr. geschmolzener Rückstand entspricht 1,280 Kilogr. rohem Rückstand.
	1 Kilogr. geschmolzener Rückstand enthält 3,74 Grm. Chlorrubidium.
	1 Kilogr. roher Rückstand enthält 2,92 Grm. Chlorrubidium.
Mutterlauge von 1862.	1 Kilogr. geschmolzener Rückstand entspricht 2,1 Kilogr. Mutterlauge.
	1 Kilogr. geschmolzener Rückstand enthält 6,35 Grm. Chlorrubidium.
	1 Kilogr. Mutterlauge enthält 3,02 Grm. Chlorrubidium.

Waschwasser.
- 1 Kilogr. geschmolzener Rückstand entspricht 2,3 Kilogr. Wasser.
- 1 Kilogr. geschmolzener Rückstand enthält 6,85 Grm. Chlorrubidium.
- 1 Kilogr. Wasser enthält 2,97 Grm. Chlorrubidium.

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass das Waschwasser sehr reich an Chlorrubidium ist, und es erklärt sich der geringere Gehalt der Rückstände von 1861 im Vergleiche zu denen von 1862 einfach dadurch, dass das atmosphärische Wasser länger auf die ersteren, die in Haufen aufgeschichtet dalagen, hat einwirken können.

Keine der untersuchten Substanzen enthielt Caesium, obwohl eine vor einigen Monaten genommene Probe, die freilich auf andere Art behandelt worden war, bemerkenswerthe Mengen dieses Metalls zeigte. Der Verf. wird hierauf später zurückkommen.

Um sich die Ursache des Reichthums der untersuchten Salze an Rubidium zu erklären, ging Verf. auf die zur ursprünglichen Darstellung des Salpeters verwandten Stoffe zurück und untersuchte sowohl das Chlorkalium, welches zur Umsetzung des Natronsalpeters ausschliesslich benutzt wurde, als auch die Mutterlaugen, aus denen man dasselbe darstellte.

Die Mutterlaugen der Salzteiche sowohl als des Meerwassers gaben in ihrem Cäsium- und Rubidiumgehalt keine genügende Erklärung; Verf. behandelte dann auf die gleiche oben angegebene Art die aus der Runkelrübe gewonnenen Salze und die bei der Extraction der Schlempenkohle erhaltenen Mutterlaugen. Er fand, dass 1 Kilogr. von den Salzen der Runkelrüben 1.87 Grm., und dass 1 Kilogr. der letzten Mutterlaugen 4,70 Grm. Chlorrubidium enthielten. Der Verf. glaubt, auf dieses Resultat gestützt, den Grund des beträchtlichen Rubidiumgehalts der Salpeterrückstände, in dem verwendeten, aus den Runkelrüben dargestellten Chlorkalium suchen zu müssen.

P. Schützenberger. Ueber das essigsaure Cyan.

Compt. rend. LIV. 154.

Seit seiner letzten Mittheilung [1]) über diese Substanz hat Verf. versucht, dieses gemischte Anhydrid mit Hülfe eines cyansauren Salzes und Acetylchlorür darzustellen. Er liess in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz, Acetylchlorür und cyansaures Silber aufeinander einwirken; es bildete sich dabei eine trockne pulverige Masse, ohne dass irgend ein gasförmiges oder flüchtiges Product erzeugt wurde. Diese Masse entwickelt bei 90° noch keine Dämpfe, aber über 100° erhitzt, wird Kohlensäure frei und es destillirt eine farblose bewegliche Flüssigkeit von stechendem Geruch über, deren Siedepunkt zwischen 80° und 85° liegt. Gegen Ende der Operation und bei höherer Temperatur ging eine ölige Flüssigkeit über, welche zu schönen weissen Nadeln erstarrte. Die erste Flüssigkeit erwies sich, trotz ihres constanten Siedepunkts als ein Gemisch von essigsaurem Cyan mit Cyanmethyl; beim Zusammenbringen mit Wasser beobachtet man ein lebhaftes Aufbrausen von sich entwickelnder Kohlensäure, indem gleichzeitig Acetamid gebildet wird. Dieses letztere wurde rein dargestellt und näher untersucht. Wenn man das Product der Einwirkung des Wassers auf jene Flüssigkeit über Chlorcalcium rectificirte, so erhielt man als Destillat eine bei 78° siedende Flüssigkeit, welche als Acetonitril erkannt wurde. Die trockne Masse, welche sich bei der Einwirkung von Acetylchlorür auf cyansaures Silber bildet, erachtet der Verf. für ein Anhydrid von Essigsäure und Cyanursäure, welches sich in der Wärme theilweise in Essigsäurecyan-

1) Diese Ztschr. IV. 138.

säureanhydrid umwandelt und zu einem andern Theil weiter zersetzt. Das trockne Product liefert beim Zusammenbringen mit Wasser Kohlensäure und Acetamid.

Obgleich es dem Verf. nicht gelang, die zwischen 80° und 85° siedende Flüssigkeit vollständig in ihre Gemengtheile zu trennen und deren Quantität zu bestimmen, so glaubt er doch, auf die Resultate vieler Analysen gestützt, annehmen zu dürfen, dass darin Cyanmethyl und essigsaures Cyan zu gleichen Theilen (parties égales) (gleiche Gewichte oder gleiche Moleküle?) enthalten seien.

Das zweite, beim Erhitzen der festen Masse überdestillirende fest werdende Product, reinigte der Verf. durch eine neue Destillation. Er erhielt schöne farblose Nadeln von süssem Geschmack, welche sehr löslich in Wasser und Alkohol waren, bei ungefähr 70° flüssig wurden und beim Erkalten wieder zu schönen Nadeln erstarrten. Der Siedepunkt dieser Substanz wurde gegen 225° gefunden; eine concentrirte Kalihydratlösung zersetzt sie unter Entwicklung von Ammoniak und im Rückstand findet sich Kaliumacetat. Diese Eigenschaften stimmen ziemlich gut mit denen des Acetamids, aber trotzdem glaubt sich der Verf. genöthigt, auf Grund zahlreicher Analysen annehmen zu müssen, dass diese Substanz Diacetamid sei. Schliesslich theilt Verf. mit, dass beim Erwärmen des Products der Einwirkung von Benzoylchlorür auf cyansaures Silber eine heftige Kohlensäureentwicklung einträte und eine Flüssigkeit überdestillire, welche die Zusammensetzung und alle Eigenschaften von Cyanphenyl zeige.

P. Schützenberger, **Neue Untersuchungen über das essigsaure Jod.**

Compt. rend. LIV. 1026.

In einer früheren Mittheilung[1]) hat Verf. die Bildungsweisen dieser Verbindung angegeben. Damals war es ihm noch nicht gelungen, sein Product in analysirbarem Zustand zu erhalten, aber er

1) Diese Ztschr. IV. 138.

dachte, es müsse analog zusammengesetzt sein, wie das essigsaure Chlor und drückte es durch folgende Formel aus:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3\Theta\\J\end{matrix}\right\}\Theta$$ [1]

Neue Untersuchungen haben ihn zunächst zu einer andern leichter ausführbaren und weniger gefährlichen Darstellungsmethode geführt.

Anstatt das Jod zu dem vorher dargestellten essigsauren Chlor hinzuzufügen, lässt er jetzt durch Essigsäureanhydrid (30 Grm.), in welchem Jod (10—15 Grm.) vertheilt ist, einen Strom von unterchloriger Säure hindurchgehen. In dem Maasse, als das Gas in die Flüssigkeit eintritt, löst sich das Jod unter Temperaturerhöhung auf. Anfangs entwickelt sich sehr wenig Chlor. In dem Augenblick, wo das Jod vollständig gelöst ist und die Flüssigkeit noch eine dunkelgelbe Farbe besitzt, bemerkt man eine bedeutende Abscheidung von langen nadelförmigen Krystallen. Fährt man mit dem Einleiten von unterchloriger Säure fort, so verschwinden diese Nadeln nach und nach, indem sich gleichzeitig viel Chlor entwickelt. Die Flüssigkeit entfärbt sich vollständig und nach einigen Augenblicken setzt sich eine grosse Menge farbloser körniger Krystalle ab, deren Untersuchung der Verf. in seiner Abhandlung beschreibt. Diese Krystalle färben sich sehr rasch chocoladebraun, wenn sie dem Lichte ausgesetzt werden. Man kann sie reinigen, indem man sie mehreremal mit kaltem Essigsäureanhydrid abwascht und zuletzt bei 60° in dieser Flüssigkeit auflöst. Lässt man die Lösung im Dunkeln erkalten, so setzen sich kurze, farblose und durchsichtige voluminöse Prismen ab mit glänzenden rhomboidalen Flächen. Man kann dieselben von der Mutterlauge befreien, indem man sie auf einer Gypsplatte ausbreitet und dann einem trocknen Luftstrom von 50° aussetzt. Ihre Form scheint sich von einem schief-rhombischen Prisma abzuleiten. An der Luft zerfliessen sie sehr rasch, unter Abscheidung von Jod. Bei 100° zersetzen sie sich langsam, zwischen 100° und 140° explodiren sie. Unter dem Einfluss der Wärme des Wassers und Alkohols zeigen sie das

1) Der Ausdruck war in Wirklichkeit $C_4H_3JO_4$.

Verhalten, welches Verf. in der o. a. Abhandlung mitgetheilt hat. Bei der Analyse dieser Krystalle wurde nachgewiesen,

1) dass sie kein Chlor enthalten.
2) dass sich das ganze darin enthaltene Jod in einem andern Zustand befindet, als in den Jodsubstitutionsproducten.

In der That findet man dieselbe Quantität von Jod, ob man die Substanz durch Glühen mit Kalk oder durch Auflösen in Wasser zersetzt.

Die Resultate der Elementaranalyse führten den Verf. zur Annahme der folgenden Formel:

$$C_6H_9JO_6.$$

Diese Formel verlangt 23,68 Proc. Kohlenstoff, der Verf. fand als höchste Menge 22,78 Proc. Er schreibt diese Formel in folgender Form:

$$\left.\begin{matrix}3(C_2H_3O)\\ \overset{'''}{J}\end{matrix}\right\} O_3$$

und sagt, dass das Jod in dieser Verbindung als dreiatomiges Radical fungire. Er drückt die Bildungsweise der Verbindung durch folgende Gleichungen aus:

$$3\left[\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\ Cl\end{matrix}\right\} O\right] + J_2 = \overset{'''}{J}Cl_3 + \left.\begin{matrix}3(C_2H_3O)\\ \overset{'''}{J}\end{matrix}\right\} O_3$$

$$3\left[\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\ Cl\end{matrix}\right\} O\right] + \overset{'''}{J}Cl_3 = Cl_6 + \left.\begin{matrix}3(C_2H_3O)\\ \overset{'''}{J}\end{matrix}\right\} O_3$$

$$3\left[\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\ Na\end{matrix}\right\} O\right] + 3ClJ = J_2 + 3ClNa + \left.\begin{matrix}3C_2H_3O\\ \overset{'''}{J}\end{matrix}\right\} O_3$$

In der That wurde bei dieser letzten Reaction Jod in Freiheit gesetzt.

Die Zersetzung, welche die Krystalle in der Wärme erleiden, drückt Verf. jetzt durch folgende Gleichung aus:

$$\left.\begin{matrix}3(C_2H_3O)\\ \overset{'''}{J}\end{matrix}\right\} O_3 = 2CO_2 + CH_3J + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\ CH_3\end{matrix}\right\} O$$

Die nadelförmigen Krystalle, welche sich bei der Reaction von unterchloriger Säure, Jod und Essigsäureanhydrid zuerst gebildet



haben, können in derselben Weise gereinigt werden, wie das essigsaure Jod. Die gereinigten Krystalle lassen sich aber nicht ohne Zersetzung in einem trockenen Luftstrom oder im Vacuum trocknen; sie zersetzen sich unter Zurücklassung von essigsaurem Jod. Wasser zerlegt sie ohne Abscheidung von Jod; in der Wärme explodiren sie unter Bildung von Jodchlorür, Kohlensäure und Essigsäuremethyläther. Sie enthalten Chlor und Jod zu gleichen Aequivalenten; das essigsaure Chlor setzt sie unter Chlorentwicklung um in essigsaures Jod. Nach diesem Verhalten hält es der Verf. für wahrscheinlich, dass die Krystalle nach folgender Formel zusammengesetzt sind:

$$2\left[\begin{matrix}3C_2H_3O \\ \overset{\prime\prime\prime}{J}\end{matrix}\right\} O_3\Big] Cl_3\overset{\prime\prime\prime}{J}$$

Sie zeigen eine grössere Löslichkeit in Essigsäureanhydrid, als das essigsaure Jod.

[Die körnigen Krystalle, in welchen der Verf. das Jod in der Menge von 126 als ein dreiaffin wirkendes Element annimmt, scheinen mir nur eine krystall-molekulare Aneinanderlagerung von 1 Mol. Essigsäureanhydrid und 1 Mol. Unterjodigessigsäureanhydrid zu sein, die man in folgender Formel ausdrücken kann:

$$C_2H_3OOC_2H_3O + JOC_2H_3O$$

Ich halte es wenigstens vorderhand noch nicht für geboten, in dem bisher angenommenen Jodatom drei Affinitäten vorauszusetzen.

Wir müssen bei den sog. chemischen Individuen unzweifelhaft eine Unterscheidung gestatten in solche Körper, welche ihre Elementarbestandtheile in Einem Molekül enthalten und in solche, deren Elemente in zwei oder mehreren Molekülen, die sich aneinanderlagern können, vertheilt sind.]

Berthelot. Ueber die Gegenwart und die Rolle des Acetylens im Leuchtgase.

Compt. rend. LIV, 1070.

1) Der Verf. hat sich von der Gegenwart des Acetylens in dem Leuchtgase überzeugt, indem er dasselbe zuerst in die bekannte



Kupferverbindung überführte, aus dieser rein darstellte und analysirte. Die Eigenschaften des so erhaltenen Acetylens stimmen vollständig mit denen überein, welche das Gas besitzt, wenn man es nach andern Methoden darstellt. Das Entstehen des Acetylens in dem Leuchtgase erkläre sich leicht, wenn man sich erinnert, dass das letztere bei Rothglühhitze erzeugt wird.

2) Die Menge des Acetylens im Leuchtgas ist so gering, dass sie sich kaum auf einige Zehntausendstel erhebt; trotzdem ist es nicht ohne Einfluss theils auf den Geruch, theils auf die leuchtenden Eigenschaften des Gases.

Der Verf. macht darauf aufmerksam, dass das Acetylen in seiner procentischen Zusammensetzung nicht von dem Benzol differire: dies genüge um vorauszusehen, dass seine Flamme stark russe und eine kleine Menge desselben einem wenig leuchtenden Gase eine bedeutende Leuchtkraft mittheilen könne. Diese Leuchtkraft sei für gleiche Volumina bei dem Acetylen bedeutend stärker, als bei dem ölbildenden Gase, mit welchem jenes bisher für einerlei gehalten worden sei.

3) Der Geruch des Acetylens verdiene ebenfalls einige Aufmerksamkeit, weil der charakteristische Geruch des Leuchtgases vielleicht am meisten bedingt sei durch denjenigen des Acetylens. Der Verf. sagt, dass vier Substanzen hauptsächlich den Geruch des Leuchtgases bewirken: a) das Acetylen. Es genüge, dieses Gas mit geringen Spuren Schwefelwasserstoffgas zu mengen, um den specifischen Geruch des Leuchtgases zu erzeugen. b) Der Schwefelkohlenstoff. Er wirke ebensowohl durch seinen eigenen Geruch als indem er unter dem Einfluss der Feuchtigkeit Veranlassung zur Bildung anderer übel riechender Schwefelverbindungen gäbe. c) Das Benzol. Der Geruch dieses Körpers könne in seiner Reinheit wahrgenommen werden, indem man das Leuchtgas zuerst mit ammoniakalischem Kupferchlorür und dann mit einer sauren Flüssigkeit wasche. d) Das Naphtalin. Sein Geruch mache sich freilich wohl hauptsächlich nur bemerkbar in den Krümmungen und Feuchtigkeitssammlern der Leitungsröhren.

Am Schluss dieser Notiz theilt der Verf. noch mit, dass der elektrische Funke eines Ruhmkorff'schen Apparats auf gereinigte

Gaskohle und Wasserstoffgas einwirkend, kein Acetylen erzeugt habe, auch selbst bei Anwendung von nicht gereinigter Retortenkohle habe er nur eine unwägbare Spur der Oxydulkupferverbindung des Acetylens erhalten können. Das Gewicht derselben sei sicher geringer gewesen als $^1/_{50}$ Milligramm. Er will damit dargethan haben, dass bei dem Versuch von Morren höchstens nur die allergeringsten Spuren von Acetylen konnten erzeugt worden sein, wenn ungereinigte Gaskohle angewendet wurde.

W. *Stein.* **Ueber das Pflanzengelb.**

(Phytomelin, Rutinsäure)
und einige ihm verwandte Körper.

(Mitgetheilt vom Verf. durch Uebersendung des Programms der polytechn. Schule in Dresden).

Da die von Weiss im Jahre 1842 entdeckte Rutinsäure nach den Beobachtungen verschiedener unten in der Anmerkung genannten Chemiker[1]) sich sehr verbreitet im Pflanzenreiche findet, so schlägt Verf. dafür den Namen *Phytomelin* oder schlechtweg *Melin* vor von *μήλινος* quittengelb.

Seit längerer Zeit mit dem Studium und der Aufsuchung des Melins beschäftigt, war es dem Verf. nicht möglich, an die von Hlasiwetz [2]) behauptete Identität dieses Körpers mit dem Quercitrin zu glauben. Er hat deshalb eine vergleichende Untersuchung der beiden Stoffe vorgenommen und sich dieselben zunächst in vollkommen reinem Zustande zu verschaffen gesucht. Das Melin stellte er aus den „chinesischen Gelbbeeren", das Quercitrin aus der Quer-

---

1) Rochleder und Hlasiwetz, Ann. Chem. Pharm. LXXXII. 197 in den Cappern. Stein, Programm der polytechnischen Schule zu Dresden v. J. 1853 und J. pr. Chem. LVIII. 399 in den Blüthenknospen von Sophora japonica. Rochleder, Chem. Centralbl. 1859. 166, in den Blüthen von Aesculus hippocastanum. Schunk, Ebendas. S. 911 im Kraute von Polygonum Fagopyrum. Wagner, Ebendas. S. 892 im Hopfen. Bolley, Ebendas. 1860. 889 in den Früchten von Hippophaë rhamnoïdes. Stein, in den Blüthen von Leucojum vernum, Acer pseudo-platanus mit Wahrscheinlichkeit, sicherer in den Blüthen von Cornus mascula und in der Haut von Agaricus ochroleuca.

2) J. pr. Chem. LXVII. 97.

citronrinde dar. Beide Rohmaterialien wurden wiederholt mit Weingeist von 80 Proc. ausgekocht.

Das Melin wurde aus den weingeistigen Tinkturen durch Zumischen von Wasser und Verdunsten des Alkohols abgeschieden und das so erhaltene rohe Melin, welches von $4^1/_2$ Pfund Gelbbeeren $^1/_2$ Pfund, also 11 Proc. vom Gewichte des Rohmaterials betrug, weiter gereinigt. Für das beste Reinigungsverfahren erkannte er eine partielle Fällung der weingeistigen Lösung mit Bleioxydhydrat bei Kochhitze, so oft wiederholt, bis der Niederschlag nicht mehr bräunlich, sondern rein gelb gefärbt war. Der letzte Niederschlag wurde nach dem Auswaschen durch Schwefelwasserstoffweingeist zersetzt und die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit zum Theil für sich abgedunstet, zum Theil zuvor mit Wasser vermischt.

In beiden Fällen wurde das Melin im krystallinischen Zustande, von reiner, blassgelber Farbe (der Farbe von schön gebleichtem Stroh nicht unähnlich) ohne alle Beimischung von Grün erhalten. Die frühere Annahme, dass ein grünlicher Ton der Farbe des Melins eigenthümlich sei, ist damit widerlegt.

Das auf eine Beimischung von Stickstoff, Schwefel und Blei besonders geprüfte und davon frei befundene Präparat wurde später unter Anwendung eines Luftstromes im Anfange, zuletzt eines Sauerstoffstromes, mit viel Kupferoxyd im vordern Theile der Röhre, auf dem Schiffchen verbrannt. Hierbei sowohl als bei der Analyse des Quercitrins und Melletins hat man sich besonders gegen eine unveränderte Sublimation der Substanzen vorzusehen. Alle im Folgenden beschriebenen Analysen sind auf gleiche Weise ausgeführt und die Substanzen, wo nicht etwas Anderes besonders bemerkt ist, bei 110° getrocknet.

Die das Quercitrin enthaltenden weingeistigen Flüssigkeiten wurden zuerst durch Hausenblasenlösung vom Gerbstoff befreit. Das Abfiltriren des Gerbstoffleims geht sehr gut, wenn man vor der Filtration 12 Stunden stehen lässt. Das Filtrat konnte mit Wasser in jedem Verhältnisse gemischt werden, ohne Quercitrin abzuscheiden. Es geschah dies nicht einmal beim Abdestilliren des Weingeistes und die Abscheidung erfolgte überhaupt erst dann, als

die, vom Alkohol befreiten, Flüssigkeiten auf dem Wasserbade weiter (schliesslich bis zur Syrupsconsistenz) verdampft wurden. Die ersten Ausscheidungen bestanden aus zusammenhängenden Krusten, welche aus mit blossem Auge erkennbaren harten Krystallnadeln gebildet waren; später fiel das Quercitrin als pulverige Masse aus.

Schon in diesem Verhalten liegt ein in die Augen fallender Unterschied zwischen Quercitrin und Melin.

An rohem Quercitrin wurden auf angegebene Weise von 1 Pfund Rinde 15,5 Gramme = 3 Procent erhalten. Die weitere Reinigung wurde zum Theil wie beim Melin vorgenommen, zum Theil durch wiederholtes Lösen in kochendem absolutem Alkohol, Vermischen des Filtrates mit destillirtem Wasser und Verdunsten des Alkohols im Wasserbade.

Eigenschaften des reinen Melins und Quercitrins.

Krystalle. Das Melin hat Verf. stets nur in ganz dünnen, weichen, mikroskopischen Nadeln erhalten, welche auf polarisirtes Licht nur sehr geringe Wirkung äussern.

Das Quercitrin bildete stets dickere und härtere Krystalle, auch wenn sie nicht Zeit hatten, sich vollständig zu tafelförmigen Prismen auszubilden. Lässt man polarisirtes Licht durch sie hindurchgehen, so zeigen sie die schönsten Farbenerscheinungen, insbesondere noch dadurch, dass sie oft an verschiedenen Stellen ihrer Länge ungleiche Dicke haben.

Auch hierin liegt eine charakteristische Verschiedenheit zwischen Melin und Quercitrin.

Farbe. Eben so verschieden ist die Farbe. Der des Melins ist bereits Erwähnung geschehen, die des Quercitrins ist, obgleich nicht immer von gleicher Tiefe des Tones, dennoch stets tiefer gelb, ebenfalls ohne Beimischung von Grün.

Geschmack. Weder an dem reinen Melin, noch Quercitrin konnte Verf., wenn er sie trocken in den Mund nahm, einen Geschmack wahrnehmen. Bolley und Rigaud haben am Quercitrin einen bitterlichen Geschmack beobachtet. Auch die wässrige Lösung des Melins ist geschmacklos, dagegen schmeckt die Lösung in 80procentigem Weingeist entschieden bitter. Der in diesem Punkte

zwischen beiden Körpern erkennbare Unterschied besteht darin, dass vom Quercitrin auch die heiss bereiteten wässrigen Lösungen deutlich bitter und die weingeistigen unverkennbar bitterer schmecken, als die vom Melin.

Schmelzbarkeit. Beim Erhitzen im Oelbade beobachtete Verf. folgende Erscheinungen

am Melin:	Quercitrin:
bei 150° fing es an, sich braun zu färben; bei 160° entwickelte es deutlich Caramelgeruch; bei 180° schmolz es zähflüssig;	wurde nur wenig dunkler;
bei 190° bis 195°	fing es an, zu erweichen; [1])
gegen 200° wurde es wieder consistenter, doch ohne Merkmale der Zersetzung zu zeigen.	schmolz unter Blasenbildung u. Entwickelung von Caramelgeruch.

In beiden Fällen entwickelte sich etwas sauer reagirendes, Ameisensäure enthaltendes Wasser, was Bornträger entgangen ist, was aber sehr leicht beobachtet werden kann, wenn man das Schmelzgefäss mit einer rechtwinklig gebogenen Röhre versieht.

Die Versuche wurden in einer gläsernen Probirröhre mit sehr geringen Mengen Material angestellt. Wie sehr aber die Resultate von der Transmissionsfähigkeit des Bades (und sehr wahrscheinlich der Leitungsfähigkeit des Schmelzgefässes) abhängen, davon mag der folgende in einem Schwefelsäurebad angestellte Versuch Zeugniss ablegen.

Bei 100° färbte sich das Melin gelb;
„ 120° schmolz es unter Blasenwerfen;
„ 200° fing es förmlich zu kochen an;
„ 290° erst trat Destillation unter Zersetzung ein.

Neben den verschiedenen Schmelzpunkten beider Körper trat hierbei noch eine zweite Verschiedenheit in der Farbe und dem Verhalten der geschmolzenen Massen zu Wasser auf. Die Farbe des geschmolzenen Melins fand Verf. nämlich stets dunkler als die

1) Das zu diesem Versuche verwendete Quercitrin war schnell ausgeschieden und sehr klein krystallisirt. Die Analyse folgt unter 2. Ein anderes mit sehr gut ausgebildeten Krystallen, dessen Analyse unter 4 folgt, erweichte schon bei über 160° und zunehmend bis über 190°, wo es anfing, Blasen zu werfen.

des Quercitrins und ersteres löste sich in wenig kochendem Wasser, letzteres nicht. Aus der Lösung des ersteren schied sich nach mehrstündigem Stehen Melletin ab. Das Quercitrin ging, ohne sich zu lösen, in Berührung mit Wasser in diesen Körper über. Das hierbei abgeschiedene Melletin war aber amorph und wurde auch dadurch nicht krystallinisch, dass man es in absolutem Alkohol löste und dann auf oft erwähnte Weise aus der Lösung abschied. Ein grosser Theil desselben war überdies in das Wasser übergegangen und wurde auch durch vollständiges Eintrocknen nicht unlöslich.

Melin ist eine schwache Säure, wie so viele ihm mehr oder weniger ähnliche Körper. Mit einer wässrigen Lösung von kohlensaurem Natron erhitzt, treibt es ganz deutlich Kohlensäure, ja sogar aus einer Lösung von Ferridcyankalium Blausäure aus.

Ueber die *Löslichkeitsverhältnisse* hat Verf. folgende Beobachtungen gemacht:

	absoluter Alkohol:		Wasser:	
	kochend:	kalt:	kochend:	kalt:
1 Theil Melin löst sich in	14,4	358,9	185,0	10941
1 Theil Quercitrin „ „ „	3,9	23,3	143,3	2485

Auch gegen Bleizuckerlösung ist das Verhalten beider Körper nicht gleich. Eine Lösung von Melin in absolutem Alkohol mit einem Tropfen der erstern versetzt wird schön goldgelb, eine solche von Quercitrin hochorange gefärbt.

Zusammensetzung:

Aus den Analysen des Verf. berechnet sich für

	Melin als Mittel aus 3 Analysen:	Quercitrin als Mittel aus 2 Analysen von 1 und 2 — von 3 und 4[1])
Kohlenstoff	50,06	54,2 — 55,5
Wasserstoff	5,65	5,3 — 5,0
Sauerstoff	44,39	40,5 — 39,5

1) 1 war einmal, 2 zweimal durch Alkohol, 3 und 4 durch Bleioxyd gereinigt; 3 von unreiner Farbe, 4 mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt. Der erste Bleiniederschlag war nur zum Theil in verdünnter Essigsäure löslich und der unlösliche Theil enthielt einen braunroth gefärbten, stark bitter schmeckenden Stoff, der vielleicht in etwas grösserer Menge den Präparaten von Bolley und von Rigaud angehängt und diesen sowohl den beobachteten

Wie man auf den ersten Blick erkennt, besitzt das vollkommen gereinigte Quercitrin dieselbe procentische Zusammensetzung wie das Morindin, in dem Anderson im Mittel von drei Analysen gefunden hat: C 55,4, H 5,1, O 39,5.

Die Formeln für Melin und Quercitrin. „Vergleicht man die vorstehenden Analysen des Melins unter einander und mit den schon früher angeführten, so muss man gestehen, dass die Chemie wenig organische Verbindungen aufzuweisen hat, deren procentische Zusammensetzung zweifelloser festgestellt ist, als die dieses Körpers. Betrachtet man andererseits die Differenzen zwischen diesen Analysen und denen des Quercitrins, so begreift man kaum, wie Hlasiwetz' Aufstellung so leicht und widerspruchlos Annahme finden konnte.

Wenn man ohne vorgefasste Meinung eine Formel aus den vorstehenden Zahlen zu construiren versuchen will, so wird man vor allen Dingen zu berücksichtigen haben, dass das Verhältniss zwischen Wasserstoff und Sauerstoff im Melin wie 1 : 8 ist, und dass für das Quercitrin sowohl die vorstehenden, als die von Rigaud gefundenen Zahlen einen so unbedeutend geringeren Sauerstoffgehalt zeigen, dass das gleiche Verhältniss wohl angenommen werden darf. Auf keinen Fall ist, worauf es hier vorzüglich ankommt, der Sauerstoffgehalt grösser. Ist diess aber unbestreitbar, dann sind auch die bis jetzt für das Quercitrin aufgestellten Formeln, welche ein grösseres Sauerstoffverhältniss voraussetzen, unrichtig. Es stellt sich vielmehr heraus, dass man es hier mit zwei Verbindungen zu thun hat, welche als wasserarme Kohlenhydrate zu betrachten sind und in einem ähnlichen Verhältnisse zu einander stehen, wie Rohrzucker und Traubenzucker, d. h. sich durch ± die Elemente des Wassers von einander unterscheiden.

Nimmt man die Grösse dieser Wasserdifferenz zum Ausgangspunkt, so erhält man für

---

bitterlichen Geschmack ertheilt, als auch ihren Kohlenstoffgehalt etwas herabgedrückt und nach der Analyse von Bolley den Sauerstoffgehalt erhöht hat. Aether hatte überdies aus 1 und 2 eine Spur grünliches Fett ausgezogen.

	Melin:			Quercitrin:		
	C_{18}	H_{12}	O_{12}	C_{18}	H_{10}	O_{10}
welche verlangen in 100 Theilen.	50,0	5,5	44,5	54,5	5,0	40,5.

Stehen nun aber beide Körper in einer so nahen Beziehung zu einander, so erscheint es gewiss zweckmässig, ihre Zusammengehörigkeit auch in der Benennung hervortreten zu lassen, und könnte man desshalb das Quercitrin nicht unpassend Quercimelin nennen."

Verwandlung des Melins und Quercimelins in Melletin (Quercetin).

Wenn die von Rigaud für das Quercitrin aufgestellte Formel nicht annehmbar ist, dann kann auch entweder der Vorgang bei der Bildung des Melletins nicht der sein, wie ihn Rigaud, gestützt auf diese Formel, dargestellt hat, oder es muss das Melletin eine andere als die bis jetzt angenommene Zusammensetzung haben. Hierüber Versuche anzustellen, war sonach unerlässlich.

Nachdem Verf. die Beobachtung gemacht hatte, dass die Spaltung des Melins mit grosser Schnelligkeit vor sich geht, wenn man absoluten Alkohol, oder 80procentigen Weingeist und Salzsäure verwendet, hat er mehrere Versuche auf diese Weise, andere aber auch mit Wasser und Schwefelsäure ausgeführt. Melin und Quercimelin wurden vollständig getrocknet angewendet, das gebildete Melletin auf einem bei 110° getrockneten Filter gesammelt, bei derselben Temperatur getrocknet und gewogen.

1. 2,366 Melin lieferten 1,825 Melletin = 77,1 Procent,
2. 3,236 „ „ 2,553 „ = 78,8 „

In beiden Fällen waren gleichgrosse Mengen Wasser, nämlich 400 C. C. und 1) 20 Tropfen rectificirte Schwefelsäure; in 2) 50 Tropfen reine Salzsäure angewendet. Das Gemisch war im Wasserbade 2 Stunden lang erwärmt worden und hatte dann über Nacht gestanden.

3. 1,663 Melin wurden mit 50 C. C. Weingeist von 80 Procent und 50 Tropfen Salzsäure kaum eine halbe Stunde im Wasserbade erwärmt, im Uebrigen wie die vorhergehenden Proben behandelt und der Weingeist schliesslich verdunstet. Gewicht des Melletins 0,978=58,809.

4. 1,795 Melin mit absolutem Alkohol übrigens wie 3.;
Gewicht des Melletins 1,094=60,9 Procent,

5. 0,242 Melin Gewicht des Melletins 0,137=56,6 Procent,

6. 1,176 Melin Gewicht des Melletins 0,628=53,3 Procent,
7. 0,599 Quercimelin = 0.377 Melletin = 62,9 Procent.

Eine grössere Sicherheit in der Bestimmung der Melletinmengen lässt sich erst dann erwarten, wenn ein Mittel gefunden sein wird, durch welches das Ende des Spaltungsprocesses leicht und bestimmt erkannt werden kann. Denn während dieser augenscheinlich in den beiden ersten Versuchen noch nicht vollendet war, scheint in einigen andern die Wirkung der Säuren zu weit gegangen zu sein. Ich halte daher diese Bestimmungen für den Augenblick noch nicht geeignet, um als Anhaltepunkte für Aufstellung einer Formel zu dienen.

Ebensowenig ist dies mit der Bestimmung der Zuckermengen der Fall. Denn sowohl dieser fragliche Zucker, als auch das Melletin sind beim Erwärmen mit Säuren veränderlich.

Eigenschaften des Melletins.[1])

Krystalle. Diese besitzen grosse Aehnlichkeit mit denen des Quercimelins und wirken, wie diese, stark auf polarisirtes Licht.

Farbe. Die Farbe ist gelb mit einem Stich ins Grünliche oder Röthliche (letzteres wohl nur, wenn es Mellulmin enthält).

Geschmack, trocken, nicht bemerkbar, in Lösung an intensiver Bitterkeit den Lösungen von Chinin Nichts nachgebend.

Schmelzbarkeit. Ich habe es bis auf 200° erhitzt, ohne dass eine Schmelzung eingetreten wäre. Die Farbe wurde aber dunkler, es entwickelte sich ein eigenthümlicher Geruch und eine geringe Menge Wasser, welches sauer reagirte und Silberlösung, wie Ameisensäure, reducirte. Das erhitzte Material löste sich nicht mehr vollständig in kochendem absolutem Alkohol, sondern hinterliess einen braunen Körper (Mellulmin?). Die Farbe der Lösung war braun und ihr Verhalten gegen alkalische Kupferlösung nicht mehr die des reinen Melletins.

Das Verhalten gegen alkalische Kupferlösung ist besonders wichtig, indem es mit dem des Zuckers vollkommen übereinstimmt, was Rigaud entgangen ist. Ganz so verhält sich auch das Mellulmin.

---

1) J. pr. Chem. XXI, 203.

Löslichkeit. 1 Melletin löst sich in 18,2 kochenden und 229,2 kalten absoluten Alkohols.

Zusammensetzung des Melletins.

1. und 2. stammten aus Quercitronrinde und waren aus dieser direct nach Rochleder's Vorschrift erhalten worden. 1. ist überdies bei 100° 2. bei 105° getrocknet; letzteres von Herrn Schmidt analysirt; 3. und 4. aus Melin in einer Wasserstoffatmosphäre dargestellt; 5. dasselbe durch partielle Fällung mit Bleioxydhydrat gereinigt; 6. durch Schmelzung von Quercimelin erhalten und amorph.

In 100 Theilen enthalten:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
C	59,638,	59,063,	59,800,	60,028,	60,394,	58,5;
H	3,764,	3,949,	3,838,	3,934,	4,229,	4,0;
O	36,598,	36,988,	36,362,	36,038,	35,377,	37,5;

6) enthielt ohne Zweifel noch unverändertes Quercimelin.

Die Formel für das Melletin.

„Rigand hat die Formel $C_{24}H_9O_{11}$ aus seinen Analysen und nach seinen Ansichten über den Spaltungsvorgang, dem es seine Entstehung verdankt, berechnet.

Sie verlangt in 100 Theilen . . . . C 59,75, H 3,73, O 36,52
und stimmt auch mit meinen Analysen 1 bis 4,
deren Mittel ist . . . . C 59,77, H 3,86, O 36,37.

Die Analyse 5 verlangt zwar eine andere Formel, doch sehe ich von Aufstellung einer solchen vorläufig ab, weil ich die Reinigung des Melletins mit grösseren Quantitäten zu wiederholen beabsichtige, vorzüglich aber weil ich mit dem Studium des Spaltungsprocesses noch beschäftigt bin.

Unbeschadet dessen scheint jedoch schon jetzt so viel fest zu stehen, dass in dem Melletin ein grösseres Sauerstoffverhältniss vorhanden ist, als in dem Melin. Wenn aber eine Verbindung in zwei andere zerfällt, wovon die eine das gleiche, die zweite ein grösseres Sauerstoffverhältniss aufweist, als sie selbst, so muss entweder Sauerstoff von Aussen aufgenommen oder ein drittes wasserstoffreicheres Product zugleich entstanden sein.

Um mich zu versichern, ob das Erstere der Fall sei oder nicht, habe ich die Spaltung des Melins in einer Atmosphäre sorg-

fältig von Sauerstoff gereinigten Wasserstoffs vorgenommen. Die Zusammensetzung des Products ist unter 3, 4 und 5 vorstehender Analysen aufgeführt und zeigt, dass das Melletin seinen Sauerstoffüberschuss aus einer andern Quelle als der Luft entnimmt. Sonach muss nothwendiger Weise ein drittes Spaltungsproduct gebildet werden, welches Rigaud nicht beobachtet hat. Nach meinen bis jetzt gemachten Beobachtungen muss ich schliessen, dass dies Mellulmin ist. Dafür sprechen die von mir mitgetheilten Analysen des zweiten Spaltungsproductes (des Zuckers) und selbst die von Rigaud, welche ebenfalls deutlich einen Ueberschuss von Wasserstoff erkennen lassen. Ausser dem Mellulmin tritt überdies Ameisensäure mit Kohlensäure bei der Spaltung des Melins auf, sie mag bei Zutritt oder Abschluss der Luft ausgeführt werden. Es scheint überhaupt die Ameisensäure eine grössere Rolle bei diesem Vorgange zu spielen, denn man kann, worauf ich für jetzt nur hinweisen will, das Melletin betrachten als ein sehr wasserarmes Kohlenhydrat, zu welchem die Elemente von Ameisensäure hinzugetreten sind. Wenn aber die Elemente der Ameisensäure von Melin oder Quercimelin hinweggedacht werden, so bleibt Mellulmin, d. h. man kann sich denken, das bei der Spaltung des Erstern ein Theil die Elemente der Ameisensäure abgiebt und diese sich mit einem andern Antheile vereinigen, um damit Melletin zu bilden. Dabei werden die Elemente vom Wasser eliminirt und verbinden sich mit einem dritten Antheile zu Gummi oder Zucker. Unter dieser Voraussetzung müsste das Melletin die Formel $C_{20}H_7O_9$ erhalten, welche in 100 Theilen C 60,3, H 3,5, O 36,2 verlangt und gleich ist $C_{18}H_{12}O_{12}+C_2HO_3-6HO$.

Man könnte fragen, wie ich denn mit diesen Ansichten die Spaltung des Melletins in Melletinsäure (Quercetinsäure) und Phloroglucin in Einklang bringen könne. Obgleich ich auch auf diesen Punkt einzugehen mir für spätere Zeit vorbehalte, so glaube ich doch jetzt schon mich dahin aussprechen zu können, dass die Spaltung des Melins und die des Melletins zwei von einander ganz unabhängige, also auch ganz selbständig zu behandelnde Vorgänge sind. Eben deswegen kann aber dem letzteren ein nothwendiger Einfluss auf die Gestaltung der Formel des Melins nicht zugestan-

den werden. Es ist sogar nach meiner Ueberzeugung nicht blos häufig unausführbar, sondern im Allgemeinen ganz unstatthaft, die Formel einer Verbindung bei jeder neuen Veränderung, welche man an ihr beobachtet, umzugestalten, um zu einer glatten Zersetzungsgleichung zu gelangen. Welche Formel müsste da z. B. die Holzfaser erhalten, wenn alle Spaltungsvorgänge, welche nur allein die Wärme an ihr hervorruft, darin einen Ausdruck finden sollten?!

Hlasiwetz scheint überdies bei Aufstellung seiner Formel ganz übersehen zu haben, dass Melletinsäure und Melletin die gleiche procentische Zusammensetzung haben; dass es sonach mindestens ebenso nothwendig war, dieses, als das von ihm in's Auge gefasste Verhältniss in der Formel hervortreten zu lassen."

Veränderungsproducte des Melins und Melletins.

Durch Oxydation. Melin wird, wenn nicht vollkommen rein, am Lichte merklich grün, am Quercitrin hat Verf. etwas Aehnliches bis jetzt nicht beobachtet, wohl aber in auffallender Weise bei einer Probe Melletin. Die Einwirkung der Alkalien auf diese Körper bei Zutritt von Luft, welche darin besteht, dass sie die Oxydation derselben veranlasst, hat bis jetzt die Darstellung einer Alkaliverbindung des Melins verhindert. Es gelingt jedoch leicht, eine solche zu erzeugen, wenn man alkoholische Lösungen auf einander wirken lässt, weil im Alkohol die neugebildete Verbindung unlöslich ist.

Ein auf solche Weise erhaltenes Natronsalz besass eine granatrothe Farbe. Bei der Aufbewahrung in einem nicht verschlossenen Gefässe war es jedoch stellenweise braun geworden und erweicht. Die directe Analyse scheiterte an der Unmöglichkeit, die letzten Antheile der während der Operation schmelzenden Masse vollständig zu verbrennen. Die Natronverbindung wurde daher in eine Bleiverbindung verwandelt und diese, bei 100° getrocknet, analysirt.

Das Melin hat nach der Analyse Wasserstoff verloren und Sauerstoff aufgenommen.

Aehnlich wie Alkalien wirkte Baryt. Hier war aber die Oxydation noch weiter vorgeschritten, als in dem vorhergehenden Beispiele.

Auffallend kräftig wirkt Silberoxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur auf das mit Wasser angerührte Melin. Es entsteht eine dunkelrothe Flüssigkeit, welche nach dem Eintrocknen einen braunen, amorphen Körper hinterlässt.

Dieser Körper zeigte, bei ganz verschiedenen Eigenschaften, dieselbe Zusammensetzung, wie das in der Natronverbindung veränderte Melin.

Durch Reduction. „Weitaus die interessanteste Veränderung erleidet das Melin, wie auch das Melletin, in Gegenwart von Wasser, oder gelöst in Weingeist, durch Natriumamalgam. Es entsteht nämlich ein prächtig rother Körper, welcher durch Alkalien und Bleizuckerlösung grün, durch Säuren wieder roth gefärbt wird.

Indem ich die nähere Beschreibung seiner Darstellung und seiner Eigenschaften für eine spätere Veröffentlichung verspare, will ich nur die mit einer geringen Menge bis jetzt allein angestellte Analyse mittheilen, welche zeigt, dass dieser Körper vom Carthamin sich nur durch ein Plus von Wasser unterscheidet. Ich werde ihn deshalb, als neben dem Carthamin stehend, der bequemeren Bezeichnung wegen Paracarthamin nennen.

0,0605 (bei 100° getr.) = 0,1225 Kohlensäure und 0,032 Wasser, also in 100 Theilen C 55,206, H 5,867 O 38,927.

In meiner früheren Arbeit schon habe ich die Beziehung zwischen Melin und Carthamin durch:

Melin + Buttersäure = Carthamin,

ausgedrückt, was allgemein betrachtet, einem Reductionsprocesse gleich ist."

Dem Melin nahe stehende Körper.

„Gleichwie Traubenzucker und Rohrzucker, so sind auch Melin und Quercitrin nur die Repräsentanten einer grossen natürlichen Familie, der Melingruppe, deren Glieder durch Merkmale der Species sich unterscheidend, in den wichtigsten Gattungscharakteren übereinstimmen.

Als hierher gehörig nenne ich zuerst die Farbstoffe des Strohs und des gelben Schleimpilzes (Aethalium flavum[1]), die ich selbst untersucht habe. Beide sind unkrystallisirbar, stehen also zum Melin in dem Verhältnisse, wie Schleimzucker zu den krystallisirbaren Zuckerarten. Der erstere ist von blasser Farbe und leicht veränderlich; der letztere hochgelb gefärbt, und

soviel ich zu beobachten in der Lage war, von grösserer Beständigkeit. Ihm fehlt übrigens ein, wie es scheint, allgemeines Merkmal der Melingruppe, nämlich das Grünwerden mit Eisenchlorid. Das schwer in nur einigermaassen genügender Menge zu beschaffende Rohmaterial braucht nur mit absolutem Alkohol extrahirt zu werden, um den Farbstoff auszuziehen. Der Strohfarbstoff ist nur durch mehrfach wiederholte partielle Fällungen mit Bleiessig zur Analyse geeignet zu erhalten. Von Beiden wurden die bei 105° getrockneten Bleiverbindungen analysirt.

Vom Strohfarbstoffe lieferten

1. 0,355. 0,405 Kohlensäure 0,101 Wasser und 0,188 Bleioxyd.
2. 0,590. 0,690 „ 0,171 „ „ 0,226 „

Beide Analysen sind von Herrn Schmidt ausgeführt.

In 100 Theilen der Bleiverbindung, von	1.	2.	der org. Substanz im Mittel:
C	31,098,	31,864,	51,2,
H	3,155,	3,147,	5,1,
O	26,874,	26,684,	43,7,
PbO	38,873,	38,305.	—

Vom Aethaliumfarbstoff lieferten

0,390. 0,198 Kohlensäure, 0,048 Wasser und 0,280 Bleioxyd,

in 100 Theilen der Bleiverbindung,		der org. Substanz
C	13,846,	50,9,
H	1,366,	5,0,
O	12,942,	44,1,
PbO	71,846.	—

Wenn man erwägt, dass die gelbe Farbe des Strohs übrig bleibt, nachdem die grüne Farbe des jungen Stengels verschwunden ist, so scheint es kaum zweifelhaft, dass das Melin oder ein Glied der Melingruppe die Grundlage des Phytochlors bildet, und dass das Gelb der herbstlichen Blätter entweder mit dem Strohfarbstoffe identisch ist, oder doch ebenfalls zur Melingruppe gehört. Dadurch gewinnt aber diese noch mehr an Interesse und Wichtigkeit, die kaum erhöht werden können durch Hinzufügung des Safflorgelbs, des Morindins, des Morindons und des Gentianins, welche ganz unzweifelhaft hierher gehören. Das Erstere ist nach Schlieper's Analyse offenbar unkrystallisirbares Melin; das Morindin hat dieselbe procentische Zusammensetzung, wie das Quercimelin; und das Morindon, welches nach Anderson nur im Wassergehalte vom Morindin verschieden ist, stimmt in der Zusammensetzung mit dem Gentianin überein.

Als Hlasiwetz die Identität des Melins und Quercimelins darzulegen sich bemühte, unterzog er sich nur der Aufgabe, welche jeder Chemiker, und Naturforscher überhaupt, als eine der wichtigsten anerkennt, den Zusammenhang der Erscheinungen aufzudecken und isolirte Thatsachen nach ihrer Zu-

sammengehörigkeit zu vereinen. Um so mehr freue ich mich, dass meine Widerlegung seiner Ansicht das Mittel geworden ist, den Zweck nur um so vollständiger zu erreichen, indem sie zur Aufstellung der Melingruppe geführt hat. Ich fühle mich aber eben dadurch veranlasst, auf einige noch weiter gehende, nichts desto weniger aber nahe liegende Beziehungen zum Schlusse aufmerksam zu machen; es sind die Beziehungen, in denen die Melingruppe zu einigen anderen Gruppen oder Verbindungen steht.

Die Verwandtschaft der Erstern mit der Gruppe der Kohlenhydrate, aus welcher sie in den Pflanzen sehr wahrscheinlich hervorgeht, liegt nach dem bereits Angeführten klar genug vor. Dass das Melletin = Melin + Ameisensäure — 6 Wasser sei, ist ebenfalls bereits angeführt worden. Es ist aber zu erwähnen, dass das Melletin nicht isolirt dasteht, sondern mit dem Morin zusammengehört, welches sich als Melletin + 2 Wasser betrachten lässt. Die Formel $C_{20}H_9O_{11}$, welche ihm nach dieser Anschauungsweise gegeben werden muss, erfordert in 100 Theilen C 55,2, H 4,1, O 40,7 und ist somit den Wagner'schen Analysen ganz angemessen. Das Tannin steht aber zum Melletin in einer ähnlichen Beziehung, wie dieses selbst zum Melin; man kann es nämlich ansehen als Melletin + Ameisensäure + Wasser. Die Formel $C_{22}H_{10}O_{14}$, welche dies ausdrückt, stimmt auch vollkommen mit den Analysen von Liebig und Pelouze, denn sie verlangt in 100 Theilen C 54,4, H 4,3, O 41,3. Wie sehr diese Anschauungsweise durch die zwischen den zusammengestellten Körpern thatsächlich vorhandenen Aehnlichkeiten berechtigt ist, braucht nicht erst nachgewiesen zu werden.

In einem nicht zu verkennenden Zusammenhange mit der Melingruppe stehen ferner Schunk's Rubian und Rochleder's Ruberythrinsäure, welche dieselbe Zusammensetzung wie das Quercimelin besitzen; sowie Alizarin und Purpurin, welche indessen wahrscheinlich der nächsten Gruppe angehören.

Nicht ganz so einfach, doch nach meiner Meinung nicht minder begründet, ist die Beziehung, welche zwischen der Melingruppe und einigen Verbindungen sich nachweisen lässt, die man die Hämatingruppe nennen könnte. Das Hämatin ist nämlich = 2 Melin — 1 Aepfelsäure — 8 Wasser und differirt von der Chrysophansäure durch 2½, von der Carthaminsäure durch 4 Atome Wasser. In vollem Einklange mit den vorhandenen Analysen kann nämlich Erstere die Formel $C_{32}H_{11\frac{1}{2}}O_{9\frac{1}{2}}$ (oder $C_{64}H_{32}O_{19}$), Letztere die Formel $C_{32}H_{18}O_{16}$ erhalten."

Schützenberger und Sengenwald. **Ueber die Wirkung des Chlorjods auf einige organische Substanzen.**

Compt. rend. LIV, 197.

1) *Chlorjod auf nitrobenzoesaures Natron.* Die Verff. haben versucht, dieselbe Reaction auf nitrobenzoesaures Natron anzuwenden, nach welcher es früher Schützenberger[1]) gelungen ist, aus benzoesaurem Natron Mono- und Bijodbenzol darzustellen. Wenn man nach den Verff. gleiche Aequivalente nitrobenzoesaures Natron und Chlorjod mischt, so erwärmt sich die Masse und der Geruch des letzteren Körpers verschwindet. Erwärmt man dann das Rohproduct dieser Einwirkung auf dem Sandbade, so bemerkt man eine regelmässige Kohlensäureentwicklung. Der Rückstand enthält dann Chlornatrium, freies Jod, Nitrobenzoesäure und ein öliges Product, welches man leicht dadurch abscheiden kann, dass man die Masse mit einer verdünnten Sodalauge behandelt, von welcher es nicht angegriffen wird, während sich die übrigen Körper lösen. Diese Flüssigkeit ist ein Gemenge von Monojodnitrobenzol, welches bei ungefähr 290° abdestillirt und einem festen krystallisirbaren Körper, welcher wahrscheinlich Bijodnitrobenzol ist. Die Verff. erhielten von diesem letzteren Product eine zu geringe Menge, um es analysiren zu können. Das Monojodnitrobenzol stellt eine gelbe, nach Bittermandelöl riechende Flüssigkeit dar, welche in Alkohol und Aether löslich, in Wasser unlöslich ist. Die Verff. versinnlichen die Bildung dieses Körpers durch folgende Gleichungen:

$$C_{14}H_4(NO_4)NaO_4 + ClJ = C_{14}H_4(NO_4)JO_4 + ClNa$$

$$C_{14}H_4(NO_4)JO_4 = C_2O_4 + C_{12}H_4(NO_4)J$$

2) *Chlorjod auf brombenzoesaures Natron.* Eine Mischung gleicher Aequivalente beider Körper erwärmt sich und verliert den Geruch des Chlorjods. Bei der trocknen Destillation entwickelt sich Kohlensäure, es destillirt Jod, Brombenzoesäure und eine ölige in Wasser und Alkalilauge unlösliche Flüssigkeit. Die ölige Flüssigkeit enthält Monojodbenzol (Bromjodbenzol wurde nicht gebildet) und ein gegen 300° siedendes Product, welches sich beim Kochen

1) Diese Ztschr. IV. 188.

mit einer alkoholischen Kalilösung in brombenzoesaures und phenylsaures Kali zersetzt. Die Verff. schliessen daraus, dass der durch Kali zersetzte Körper Brombenzoesäurephenyläther gewesen sei und drücken dessen Bildung in folgender Gleichung aus:

$$2(C_{14}H_4BrJO_4) = C_2O_4 + J_2 + C_{14}H_4BrC_{12}H_5O_4.$$

Die Verff. fanden, dass die gegen 300° siedende ölige Flüssigkeit, welche sich durch Zersetzung von benzoesaurem Jod bildet, ebenfalls einen Körper enthält, welcher beim Kochen mit Kalihydrat in benzoesaures und phenylsaures Kali zerlegt wird.

3) *Chlorjod auf Phenylsäure.* Diese beiden Körper wirken energisch auf einander ein unter Erzeugung einer grossen Menge von Salzsäure. Das Product der Reaction löst sich in Sodalauge; diese Lösung liefert, mit Salzsäure versetzt, eine dicke grauweisse Flüssigkeit, welche sich zu Boden setzt. Diese kann unter gewöhnlichem Luftdruck nicht ohne Zersetzung destillirt werden, sie entwickelt beim Erwärmen viel Jod und es bilden sich beträchtliche Quantitäten Rosolsäure, welche sich mit carmoisinrother Farbe in alkalischen Flüssigkeiten auflösen. Bei der Destillation im Vacuum konnten die Verff. jene Flüssigkeit in zwei Theile trennen, deren einen flüssigen sie durch die Analyse als Monojodphenylsäure erkannten, der andere Theil war ein fester, harter, leicht zerbrechlicher amorpher Körper, welcher etwas Rosolsäure und Bijodphenylsäure enthielt. Die Verff. drücken den Bildungsvorgang dieser beiden Körper durch folgende Gleichungen aus:

$$C_{12}H_6O_2 + ClJ = ClH + C_{12}H_5JO_2$$

$$C_{12}H_5JO_2 + ClJ = ClH + C_{12}H_4J_2O_2.$$

Die Monojodphenylsäure beschreiben die Verff. als eine farblose syrupförmige Flüssigkeit, weit schwerer als Wasser, von haftendem Geruch, welcher an den der Chlorphenylsäure erinnert, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Sie bilde mit den Alkalien in Wasser sehr leicht lösliche unkrystallisirbare Salze, welche von einer concentrirten Soda- oder Kalilauge nicht gelöst werden. Die Bijodphenylsäure ist nach ihnen eine feste farblose Masse, welche gegen 110° schmilzt, sehr wenig löslich in Wasser, etwas löslicher in kochendem, alkoholhaltigem Wasser, woraus sie sich in der Form von feinen abgeplatteten Nadeln absetzt. Ihr



Geruch ist schwach und erinnert an den der Chlorphenylsäure. Sie ist löslich in Alkohol und Aether, durch Erwärmen wird sie unter Freiwerden von Jod und Bildung von Rosolsäure zersetzt. Von Alkalilösung wird sie unter Bildung von in Wasser sehr leicht löslichen Salzen aufgenommen, die in concentrirten Laugen unlöslich sind.

H. Schiff. Ueber Diweinsteinsäure und Dibernsteinsäure.

Compt. rend. LIV. 1075.

Verf. theilt mit, dass es ihm gelungen sei, diweinsaure Salze und selbst diweinsauren Aether darzustellen, indem er die betreffenden Tartrate mit Weinsäureanhydrid in direkte Verbindung brachte. So erhielt er auch durch Hinzufügen von 1 Aeq. Weinsäureanhydrid zu 1 Aeq. geschmolzener Weinsäure eine sehr zerfliessliche Masse, welche sich ganz so verhalten habe wie das Product längerer Schmelzung von Weinsteinsäure. Er sagt dann weiter: „Die Diweinsäure ist nicht krystallisirbar, sie bildet in Wasser leicht lösliche Salze, selbst mit dem Kupfer, dem Silber und dem Methyl. Die Salze werden durch Alkohol in Form eines Syrups oder voluminöser Flocken gefällt, welch' letztere sich beim Schütteln zusammenballen und zu einer hornartigen Masse eintrocknen, welche sich an feuchter Luft nicht verändert."

„Die Analysen der Salze, aus der nach den verschiedenen oben angegebenen Methoden bereiteten Säure dargestellt, stimmen vollständig auf die Formel $C_8H_{10}O_{11}$ für die Diweinsäure." Verf. giebt noch zum Schluss an, dass die Diweinsäure identisch sei mit der Isoweinsäure von Laurent und Gerhardt und nimmt an, dass diese letztere, gemengt mit Metaweinsäure die Tartralsäure von Frémy ausmache. Auch die Bernsteinsäure werde, indem sie bei der Sublimation $^1/_2$ Mol. Wasser verliere, in eine Dibernsteinsäure übergeführt.

Rammelsberg. **Ueber die Isomorphie der Sulfate von Kadmium, Didym und Yttrium.**

J. pr. Chem. LXXXV. 79.

Verf. theilt hierüber Folgendes mit: „Die schwefelsauren Salze der basischen Oxyde dieser drei Metalle bilden nach meinen Beobachtungen eine neue isomorphe Gruppe, welche sich den zahlreichen bekannten Fällen von Isomorphie bei analoger Constitution der Verbindungen anreiht. Dass aber letzteres wirklich der Fall ist, habe ich durch besondere Untersuchungen nachweisen können.

Im krystallisirten schwefelsauren Kadmiumoxyd fand Stromeyer 25,5 Proc. Wasser, welche 4 At. entsprechen. Seine Angaben über die Krystallform lassen es unentschieden, ob er in der That ein wasserreicheres Hydrat vor sich hatte, als alle späteren Untersucher. Weber fand bei einer Analyse in H. Rose's Laboratorio in dem krystallisirten Salze nur 18,16 Proc. Wasser, und nahm es als eine Verbindung von 2 At. Salz und 5 At. Wasser. Später theilte ich bei Gelegenheit der krystallographischen Untersuchung mit, dass ich 19,0—19,3 Proc. Wasser gefunden hatte, und hielt es darnach für wahrscheinlich, dass 1 At. Salz mit 3 At. Wasser verbunden sei. C. v. Hauer, welcher gleichfalls 18—19 Proc. Wasser gefunden hatte, nahm dagegen an, dass 3 At. Salz mit 8 At. Wasser das Hydrat bilden. Ich bemerke hierbei, dass die Krystallform des von Weber, Hauer und von mir untersuchten Salzes die nämliche war.

Ein Verhältniss von 3 At. gegen 8 At. Wasser erscheint auf den ersten Blick etwas ungewöhnlich. Allein seine Richtigkeit beweisen 1) die Analysen, deren Resultate mit dieser Berechnung (18,75 Proc. Wasser) am besten übereinstimmen; 2) die Isomorphie des Kadmiumsalzes mit den Salzen des Didymoxyds und der Yttererde, welche denselben ungewöhnlichen Wassergehalt besitzen.

Was das schön rosenrothe schwefelsaure Didymoxyd betrifft, so hatte Marignac, dem wir seine Kenntniss verdanken, in früheren Versuchen 3 At. Wasser darin angenommen, jedoch bei der anderweitig erwiesenen Isomorphie der sämmtlichen Cermetalle es bemerkenswerth gefunden, dass die Form des schwefelsauren Didymoxyds nicht mit der des schwefelsauren Lanthanoxyds und des

schwefelsauren Ceroxyduls übereinstimmt, welche ebenfalls 3 At. Wasser enthalten. Allein spätere Versuche zeigten ihm, dass das Didymsalz in der That einen anderen Wassergehalt (20 Proc.) hat, und er berechnete ein Hydrat aus 3 At. Salz und 8 At. Wasser.

Die schönen gleichfalls röthlichen Krystalle der schwefelsauren Yttererde (aus Gadolinit) sind wohl bisher nicht auf ihren Wassergehalt untersucht worden. Ohne hier auf eine Sonderung der etwaigen als Yttererde bezeichneten Substanzen einzugehen, habe ich die Krystalle analysirt, und darin 39,76 Schwefelsäure, 38,66 Basis, 22,7 Wasser gefunden. Unter Annahme des Atomgewichts der Yttererde = 40 entspricht die Analyse keinem anderen Verhältniss, als gleichfalls dem von 3 At. Salz gegen 8 At. Wasser.

Es ist hiernach entschieden, dass die krystallisirten Sulfate der Oxyde von Kadmium, Didym und Yttrium gegen 3 At. Salz 8 At. Wasser enthalten.

Es bleibt nur übrig, ihre Formenähnlichkeit, ihre Isomorphie, nachzuweisen.

Alle drei Salze krystallisiren im zwei- und eingliedrigen System.

Die Krystalle des Kadmiumsalzes sind von Kopp und von mir gemessen worden. Das Didymsalz bestimmte Marignac und das Yttriumsalz habe ich kürzlich untersucht. Sie gleichen sich sämmtlich darin, dass die basische Endfläche verhältnissmässig sehr ausgedehnt ist, wodurch die Krystalle meist tafelartig erscheinen. Beim Kadmiumsalz tritt die gegen jene rechtwinklig, bei den übrigen nur die schief geneigte Hexaidfläche hinzu. Alle zeigen theils vollzählige zwei- und eingliedrige Oktaëder, theils vordere oder hintere Hälften derselben, oder sogenannte Augitpaare. Das Kadmiumsalz allein zeigt das verticale Prisma, welches die Seitenkanten des Hauptoktaëders abstumpft, und auch eine Fläche aus der Diagonalzone der basischen Endfläche ist bei ihm allein wahrzunehmen. Die Messungen, deren Resultate wir hier nicht speciell mittheilen, führen zu dem Resultat, dass bei Gleichheit der Axe b (Orthodiagonale) sich die Axen a (Klinodiagonalen) des Kadmium-, Didym- und Yttriumsalzes = 1 : 4 : 4, die Axen c (Hauptaxen) = 1 ; 3 : 3 verhalten, während der spitze Winkel beider von 62° 2′

bis 61° 48′ differirt. Die Isomorphie dieser Krystalle ist daher unbedingt vorhanden."

Rammelsberg. **Ueber die Verbindung des jodsauren Natrons mit dem Chlornatrium.**

J. pr. Chem. LXXXV. 81.

Verf. berichtet hierüber in folgender Weise: „Vor mehr als zwanzig Jahren lehrte ich ein aus diesen Salzen zusammengesetztes Doppelsalz kennen, welches sich sowohl bei der Darstellung des jodsauren Natrons aus Chlorjod, als auch bei der Bereitung von basisch-überjodsaurem Natron gebildet hatte. Zwei Analysen führten mich damals zu dem Schluss, dass dieses Doppelsalz aus 1 At. jodsaurem Natron, 2 At. Chlornatrium und 12 At. Wasser bestehe; seine Krystallform näher zu bestimmen, habe ich damals leider unterlassen.

Als ich vor Kurzem bei der Darstellung grösserer Mengen jodsauren Natrons aus der Mutterlauge sehr schöne Krystalle einer aus den genannten Salzen bestehenden Verbindung sich bilden sah, fand ich, dass dieselben auch direct, durch Auflösen von jodsaurem Natron in überschüssiger Kochsalzlösung, zu erhalten sind, und lasse hier die Resultate ihrer krystallographischen und chemischen Untersuchung folgen.

Die oft sehr grossen, farblosen und häufig durchsichtigen Krystalle gehören in das eingliedrige System. Man findet viele, die vollständige Combinationen eines eingliedrigen Oktaëders mit seinen sämmtlichen Deductionsflächen sind, nämlich mit denen des Hexaids, welche die Ecken, und denen des Dodekaid's, welche die Kanten abstumpfen. Hierzu treten noch Einzelflächen anderer Oktaëder, welche sich durch Zonen leicht bestimmen lassen. Ohne in das Detail einzugehen, will ich nur bemerken, dass 15 Flächen an den Krystallen wahrgenommen wurden. Die drei gemessenen Kantenwinkel des Hexaids betragen 97° 16′, 100° 36′ und 104° 0′, weichen also von rechten wesentlich ab. Aus ihnen und noch zwei anderen Winkeln wurden die Neigungen der Axen, ihr Längen-

verhältniss und die Kantenwinkel der Combinationen berechnet, und letztere mit directen Messungen verglichen.

Unter Anwendung der in meinen krystallographischen Schriften benutzten Zeichen ist:

$$a : b : c = 1,1309 : 1 : 1,0436.$$

A = 104° 0'.	α = 102° 57'.
B = 100° 36'.	β = 99° 9'.
C = 97° 16'.	γ = 94° 56'.

Obgleich viele Krystalle des Salzes recht symmetrisch ausgebildet, und nur durch das Vorherrschen der basischen Endfläche oft tafelartig verkürzt sind, kommen doch auch viele unsymmetrisch vor, indem die rechts oder links liegende erste Kantenzone zur herrschenden wird. Ausserdem begegnet man Zwillingen, bei welchen die basische Endfläche zugleich Zwillingsfläche ist, die Individuen selbst dünn, tafelartig erscheinen.

Diese Krystalle zeigen dasselbe Verhalten gegen Wasser, wie die früher von mir analysirten; sie werden schnell undurchsichtig, es scheiden sich die seidenglänzenden Nadeln des jodsauren Natrons mit 2 At. Wasser ab, und Chlornatrium löst sich auf. Durch Erhitzen entsteht zwar eine vollständige Auflösung, allein beim Verdunsten oder Abkühlen erhält man den grössten Theil der beiden einfachen Salze getrennt. Trocken erhitzt, geben sie viel Wasser ab, schmelzen dann, entwickeln Sauerstoff und Joddampf, und hinterlassen einen zerfliesslichen alkalischen Rückstand.

Wiederholte Bestimmungen des Chlors, Jods und Natriums zeigten, dass das Doppelsalz 2 At. jodsaures Natron, 3 At. Chlornatrium und 18 At. Wasser enthält,

$$(2NaOJO_5 + 3NaCl) + 18\,aq.$$

Dieses Resultat differirt in etwas von dem älteren, und es wäre möglich, dass beide Salze sich in verschiedenen Verhältnissen verbinden. Einen leicht entscheidenden Vergleich der Formen anzustellen, ist leider nicht mehr möglich. Allein ich bin jetzt geneigt, die ältere Formel überhaupt in Frage zu stellen, weil die jener Zeit ausgeführte zweite Analyse in der That den neuerlich ausgeführten nahe kommt. Da die Differenzen im Natriumgehalt, nach beiden Formeln berechnet, so gering sind, dass aus ihnen schwer-

lich eine Entscheidung abzuleiten ist, so habe ich mich, zur Constatirung der oben angegebenen Formel, bemüht, die Menge der beiden Salzbildner, namentlich des Jods, nach verschiedenen Methoden festzustellen, und alle bestätigen jene neue Formel."

Grandeau. Ueber das Vorkommen von Rubidium in gewissen Vegetabilien.

(Runkelrübe, Taback, Kaffee, Thee, Trauben.)

Compt. rend. LIV, 1057.

Der Verf. hat aus den Rückständen der Runkelrübenverarbeitung nach der S. 351 angegebenen Weise 400 Grm. reines Chlorrubidium darstellen können. Die Reichhaltigkeit der Runkelrübe, einer vorherrschend kalihaltigen Pflanze, hat den Verf. veranlasst, noch andere Vegetabilien, deren Asche viel Kali enthält, auf das neue Metall zu untersuchen.

1. *Taback.* Er hat das Wasser, welches zu fortgesetzten Waschungen der Blätter von Kentucky Taback benutzt worden war, zur Trockne verdampft und calcinirt. Der Rückstand zeigte im Spectralapparat die charakteristischen Linien des Calciums, Lithiums, Kaliums und Rubidiums. Die Menge des Lithiums wurde gering, die des Rubidiums dagegen bedeutend gefunden. Aehnliche Resultate erhielt der Verf. bei der Untersuchung von Havannahblätter erster Qualität.

2. *Kaffee und Thee.* In den Aschen dieser beiden Substanzen fanden sich bemerkenswerthe Mengen von Rubidium, aber keine Spur Lithium. Der Kaffee zeigte sich viel reicher an Rubidium als der Taback.

3. *Trauben (Roher Weinstein).* Der Verf. untersuchte den calcinirten Rückstand der Mutterlauge aus der Weinsteinsäurefabrik von Kestner in Thann. Er konnte mit Bestimmtheit Rubidium nachweisen, aber die gefundene Menge war äusserst gering. Verf. glaubt aus seinen bisherigen Versuchen schliessen zu müssen, dass das Rubidium eines der in der Natur am weitesten verbreiteten Elemente sei. Es gehe ferner aus seinen Versuchen hervor, dass

das Vorkommen des Rubidiums nicht nothwendig an das des Lithiums gebunden sei, was man nach den bisherigen Analysen von Mineralien und Wässern, in welchen Bunsen das Metall aufgefunden hat, habe vermuthen können. Der Verf. fügt noch hinzu, dass gewisse Vegetabilien, deren Asche er untersucht habe, kein Rubidium zu enthalten scheinen, obwohl mehrere derselben sehr reich an Kalium sind. Er erwähnt für den letzteren Fall Colza, Cacao, Zuckerrohr und einige Fucusarten. Da die betreffenden Pflanzen das Rubidium aus dem Boden entnehmen, so will der Verf. eine Anzahl von Bodenarten selbst auf dieses Metall untersuchen.

Gaudin. Ueber lösliches Barytaluminat und reine Thonerdesalze für die Industrie.

Compt. rend. LIV, 687.

Bei Versuchen, die der Verf. anstellte, um eine Barytverbindung zu gewinnen, die durch Wasserdampf so zersetzt wird, dass Barythydrat entsteht, kam er auf die Verbindung der Thonerde mit dem Baryt, welche, bisher als unlöslich bekannt, durch längeres Kochen mit Wasser vielleicht jene Umsetzung in Thonerdehydrat und Barythydrat einzugehen versprach.

Beim Ueberleiten von Wasserdampf über ein grobkörniges Gemenge von Thonerde und Chlorbaryum, das zum Rothglühen erhitzt ist, entsteht eine reichliche Salzsäureentwicklung und durch Ausziehen des Rückstands mit kochendem Wasser und Filtriren erhält man eine farblose, klare, sehr alkalische Flüssigkeit, die durch Schwefelsäure und durch Sulfate gefällt wird. Sie ist aber nicht reine Barytlösung, sondern eine solche von Barytaluminat, da sie mit verdünnter Salpetersäure und Salzsäure ebenfalls einen reichlichen Niederschlag liefert.

Das Barytaluminat muss also mit dem Kali- und Natronaluminat in dieselbe Klasse gestellt werden, obgleich es eine geringere Löslichkeit zeigt, ebenso wie der Baryt selbst, wenn man ihn in dieser Beziehung mit dem Kali und Natron vergleicht. Verdünnte

Kali- und Natronaluminatlösung giebt mit löslichen Barytsalzen keinen Niederschlag.

Das Kalkaluminat ist jedoch so unlöslich, dass Kalkwasser, in eine Lösung von Barytaluminat gebracht, alsbald einen schillernden Niederschlag von Kalkaluminat hervorbringt. Behandelt man oben erhaltene Fritte mit einem Ueberschuss von Kalkmilch, bevor man sie auskocht, so ist die filtrirte Flüssigkeit eine von Thonerde vollkommen freie Lösung von Barythydrat.

Da das Chlorbaryum in seiner Anwendung zu theuer ist, so ersetzte es der Verf. durch das schwefelsaure Salz. Wird dieses mit einem eisenhaltigen Thon und Kohle bei einem Ueberschuss von Wasserdampf erhitzt, so bildet sich eine Fritte, deren wässriger Auszug reines Barytaluminat war, indem sich durchaus keine Reaction auf Eisenoxyd oder Schwefelbarium zeigte. Bei dieser Operation werde die Schwefelsäure des Sulfats durch den Wasserdampf in Form von Schwefelkohlenstoff, Schwefel, schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff fortgeführt. In der Vorlage lagert sich häufig krystallisirter Schwefel ab und man erhält eine grosse Menge Schwefelmilch.

Es sei fast unmöglich reine Alaunerdesalze darzustellen, weil das Thonerdehydrat, aus eisenfreiem Alaun niedergeschlagen, immer Salze einschliesse, die nicht ausgewaschen werden können. Behandelt man aber Barytaluminat zuerst mit einer solchen Menge von Schwefelsäure, dass der Baryt dadurch vollständig gefällt wird, so erhält man gleichzeitig alle Thonerde mit im Niederschlag, fügt man sodann eine weitere Menge Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure oder Essigsäure zu, so erhält man durch Filtriren klare Lösungen, die beim Abdampfen durchaus reine Thonerdesalze liefern.

Robinet. Ueber eine Beobachtung beim Gefrieren von Trinkwasser.

Compt. rend. LIV. 1020.

Es ist eine längst bekannte Thatsache, dass das Eis, welches sich in Salzlösungen bildet, nichts von den aufgelösten Salzen ein-

schliesst. Verf. hat die Beobachtung gemacht, dass diese Scheidung des Wassers von den gelösten Salzen so weit geht, dass sogar die geringen Mengen aufgelöster Kalk- und Magnesiasalze in Trinkwässern vollständig oder fast vollständig vom Wasser getrennt werden, wenn dieses gefriert. Er hat von verschiedenen Wässern, welche relativ erhebliche Mengen von Salzen enthielten, Eisstücke untersucht und gefunden, dass dieselben beim Aufthauen ein Wasser liefern, welches in seiner Reinheit dem destillirten Wasser kaum nachsteht. Er kam zu diesem Resultat, indem er das betreffende Wasser 1) mit titrirter Seifenlösung, 2) mit Silber-Baryum- und oxalsauren Salzlösungen prüfte und 3) durch Abdampfen in einer Platinschale den Rückstand ermittelte. Die Seifenlösung zeigte destillirtes Wasser an, die Silberlösung gab nicht die geringste, die beiden anderen Salze erzeugten eine nur kaum sichtbare Trübung. Beim Abdampfen blieb ein so geringer beim Glühen sich schwärzender Rückstand, dass ihn der Verf. organischen Substanzen zuschreibt, welche mechanisch eingemengt und nicht durch Filtriren getrennt waren.

Unterscheidung der Weinsäure von der Citronensäure (Pol. Notizbl. XVII, 128; Polyt. Centralbl. 1862, 288). Einer Auflösung der zu prüfenden Säure soll man in einem Probircylinder Eisenoxydhydrat im Ueberschuss zusetzen, das Gemisch langsam fast bis zum Kochen erhitzen, den Ueberschuss des Eisenoxyds absetzen lassen und die überstehende klare gelbröthliche Flüssigkeit abgiessen. Man erhitze sie dann von Neuem und dampfe sie bis zur Syrupconsistenz ein. Ist die Citronensäure rein und nicht mit Weinsäure gemengt, so sei die concentrirte Flüssigkeit klar und schön roth; ist sie dagegen mit Weinsäure verfälscht, so trübe sich die Flüssigkeit und setze weinsaures Eisenoxyd in Form eines Pulvers ab. Dieses Reagens wirke noch bei Gegenwart von 1 Proc. der Säure.

Erklärung.

Herr Dr. Wittstein hat unlängst in seiner Schrift: „Widerlegung der chemischen Typentheorie“ eine Reihe von Errungenschaften neuerer Forschung von Männern, welche wohl zu den angesehensten unserer Wissenschaft zählen, speciell indessen sich auf meine Publication „Die Typentheorie und die

Molecularformen" beziehend, in einer Weise zu behandeln sich bemüssigt gefunden, dass ich nicht umhin kann, zu deren Beurtheilung einmal auf den Standpunkt des Herrn Verfassers, wie er sich schon aus dem Vorwort kund giebt, hinzuweisen, so wie insbesondere auch gegen gleich auf der ersten Seite mir vorgehaltene „historische Schnitzer" mich wohl zu verwahren. Verweisend auf Berzelius Lehrbuch I 674, 5. Aufl. und auf Kekulé's Lehrb. der organischen Chemie pag. 65,[1]) wird man mir Recht geben, wenn ich eine derartige Widerlegung wie Herr Wittstein sie zu geben beliebt, einerseits wegen darin kund gegebener historischer Ungenauigkeiten, andererseits wegen sachlicher Mangelhaftigkeit weiter zu beleuchten gar nicht der Mühe werth erachte. Wenn bereits im Vorwort Astrologie, Homöopathie, Taschenspielerei und Typenlehre als Auswüchse der Astronomie, Medicin, Physik und Chemie hingestellt sind, so muss in solchen Vergleichungen schon der Laie Logik und Wissenschaftlichkeit in der That vermissen.

Unsere chemischen Kenntnisse sind auf der Basis neuerer Lehren so überaus bereichert worden, haben gleichzeitig einen derart präciseren mathematischen Ausdruck gewonnen, dass wir gewiss einen Gerhardt, Williamson, Hofmann u. A. nur mit Verehrung begrüssen können. Das Innere der Stoffe durchaus zu ergründen, ist eine kaum mögliche Aufgabe, aber in der angebahnten Weise fortschreiten, wird sicherlich lohnend sein, wenn auch der Weg noch manchesmal verändert werden muss. So sehr auch ich einer Widerlegung der chemischen Typentheorie in diesem Sinne, wie die Zeit sie bringen wird, begierig entgegen sehe, muss ich andererseits unbegründete Verdächtigungen, auch wenn sie dem Leser nur ein bedauerliches Lächeln abgewinnen, im Interesse der Wissenschaft für durchaus verwerflich hinstellen.

Dr. Theodor Petersen.

---

1) Berzelius, der anfangs das sauerstoffhaltige Radical der Benzoylverbindungen mit so grosser Freude begrüsst hatte, hielt jetzt die Annahme sauerstoffhaltiger Radicale für völlig unzulässig. Eine solche Ansicht, sagt Berzelius, ist derselben Art, wie wenn man die schweflige Säure für das Radical der Schwefelsäure, oder das Manganhyperoxyd für das Radical der Mangansäure ansehen wollte. Ein Oxyd kann kein Radical sein. Es liegt im Begriff des Worts „Radical", dass es den Körper bedeutet, welcher in dem Oxyd mit Sauerstoff verbunden ist.

N. Zinin. Ueber das Hydrobenzoin, ein Product der Einwirkung des Wasserstoffs auf das Bittermandelöl.

In meiner Notiz über die Einführung von Wasserstoff in organische Verbindungen [1]) habe ich bereits kurz der Einwirkung erwähnt, welche Zink und Chlorwasserstoff auf Bittermandelöl ausüben, jetzt will ich das Product dieser Einwirkung und das beste Verfahren zu seiner Bereitung beschreiben. Man löst vier Theile reines blausäurefreies Bittermandelöl in sechs Theilen Alkohol von 85 Proc. auf, setzt dazu noch vier Theile Alkohol von derselben Stärke, welche vorher mit salzsaurem Gase gesättigt worden sind, und trägt nun vorsichtig einen Theil feingekörntes Zink ein; das Gemenge erhitzt sich stark, nimmt eine gelbe oder grünlich-gelbe Farbe an, allein es ist keine Entwicklung von gasförmigem Wasserstoff bemerkbar, ausser dass über dem Zinke gleichsam eine weisse Wolke von höchst kleinen Blasen sich bildet, von welchen jedoch kaum einige wenige die Oberfläche der Flüssigkeit erreichen. Wenn man die Operation mit beträchtlichen Quantitäten vornimmt, und auf einmal alles Zink hineinschüttet, so kann sich die Erhitzung bis zum starken Sieden steigern und ein Schäumen stattfinden; diess muss man jedoch vermeiden, weil sonst ausser dem Hauptproducte sich noch ein Nebenproduct in beträchtlicher Menge bildet. Nach beendigter Einwirkung erhitzt man zum Kochen und lässt erkalten, wobei sich gewöhnlich eine kleine Menge eines dicken Oeles absetzt. Sollte der Geruch des Bittermandelöles noch nicht ganz verschwunden sein, was von dem Grade der Sättigung des Alkohols mit salzsaurem Gase, so wie auch von der Energie der

1) Diese Ztschr. IV. 412.

ersten freiwilligen, durch die in Arbeit genommenen Quantitäten und durch die Abkühlung von aussen bedingten Erhitzung abhängig ist, so setzt man der Flüssigkeit etwas Aether hinzu; diess hat zum Zwecke, den in Aether leichtlöslichen, in Alkohol dagegen schwerlöslichen ölartigen Körper aufzulösen, welcher das Zink überzieht und die Einwirkung der Salzsäure auf dasselbe verhindert. Ist diess erreicht, so setzt man noch ungefähr einen Theil mit salzsaurem Gase gesättigten Alkohols, und wenn es nöthig ist, auch noch etwas Zink hinzu, erwärmt hierauf und kocht endlich, bis keine Reaction mehr stattfindet, worauf man die Flüssigkeit mit 3 bis 4 Mal so viel Wasser vermischt, als man Bittermandelöl angewendet hat; dadurch scheidet sich ein ölartiger oder harzartiger Körper aus, welcher beim Erkalten bald zu einer festen, ziemlich harten, kystallinischen Masse erstarrt, die Flüssigkeit aber erfüllt sich mit Krystallen. Man trennt den festen Körper von der Flüssigkeit, wascht ihn gut mit Wasser aus und legt ihn zwischen Fliesspapier, dieses saugt einen die Krystalle durchdringenden ölartigen Körper auf, welcher einen eigenthümlichen, an Benzoeäther erinnernden, aber zugleich scharfen und die Augen reizenden Geruch besitzt. Von der trockenen Masse erhält man, wenn die Operation gut geleitet worden war, gewöhnlich ungefähr drei Viertheile vom Gewichte des angewendeten Bittermandelöls, ausserdem aber bleibt immer noch eine Quantität davon in der wässrigen Flüssigkeit gelöst, und zwar um so mehr, je mehr Alkohol angewendet worden war; diese kann man durch Abdampfen oder durch Abdestilliren des Weingeistes gewinnen, allein dieses Product ist nicht so rein als das durch Wasser gefällte. Auch in das Fliesspapier zieht sich ein Theil des festen Körpers mit ein, da er in dem ölartigen Producte leicht löslich ist.

Der feste Körper löst sich leicht in Aether, namentlich in heissem, noch leichter aber in kochendem Alkohol, und man kann sagen, dass der geschmolzene Körper sich in allen Verhältnissen mit heissem Alkohol mischt und damit eine gleichförmige Flüssigkeit bildet. Wenn die zwischen Fliesspapier gepresste Masse ziemlich fest und weiss ist, kann man sie sogleich aus Alkohol umkrystallisiren, enthält sie aber viel von dem ölartigen Producte, wodurch



sie schmutzig grünlich gefärbt erscheint (was besonders der Fall ist, wenn man blausäurehaltiges Bittermandelöl angewendet und die Reaction nicht vorsichtig geleitet hat, oder wenn man zu grosse Mengen in Arbeit genommen und zu stark erhitzt oder zu lange gekocht hat), so ist es besser, anfangs den Körper in der möglich kleinsten Menge Aethers kochend aufzulösen; beim Erkalten setzt sich dann der feste Körper in kleinen Körnern ab, welche man in einem mit Asbest zugestopften Trichter mit kaltem Aether abwascht. Durch Umkrystallisiren dieser Körner aus Alkohol erhält man nun rhombische Tafeln, welche eine bedeutende Ausdehnung in die Länge und Breite annehmen, wenn sie aus schwachem Alkohol sich absetzen, in welchem der Körper in der Siedhitze ziemlich leicht löslich ist, da er sich auch in Wasser etwas auflöst. Beim Erhitzen bis + 130° C. schmilzt er zu einer farblosen oder nur schwach gelblich gefärbten Flüssigkeit; sein Siedepunkt liegt jenseits 300° C. Destillirt man ein unreines Präparat, so erhält man ein ölartiges, gelbliches Destillat von besonderem, schwachem Geruche, welches in Wasser unlöslich, in Alkohol schwerlöslich, in Aether aber leicht löslich ist und gar keine Krystalle liefert; das bei der Destillation eines reinen Products übergehende Destillat dagegen erstarrt, namentlich wenn man nur mit kleinen Mengen operirt und nicht zu stark erhitzt, zu einer krystallinischen Masse, welche aus unverändertem Körper mit einer nur sehr geringen Beimengung eines ölartigen Productes besteht.

Der Analyse zufolge entspricht die Zusammensetzung des neuen Körpers der Formel

$$C_{14}H_{14}O_2.$$

0,4497 Grm. des bei + 100° getrockneten Körpers gaben 0,2675 Wasser und 1,2900 Kohlensäure, entsprechend 6,60 Proc. Wasserstoff und 78,23 Proc. Kohlenstoff.

0,667 Grm. des trocknen Körpers gaben 0,395 Wasser und 1,923 Kohlensäure, entsprechend 6,57 Proc. Wasserstoff und 78,62 Proc. Kohlenstoff.

	Berechnet.	Gefunden.	
C_{14} = 168	78,50	78,23	78,62
H_{14} = 14	6,54	6,60	6,57
O_2 = 32	14,96		
	100,00		

Es haben sich folglich zwei Moleküle Bittermandelöl mit zwei Molekülen Wasserstoff zu einem Molekül des neuen Körpers verbunden, nach der Gleichung:

$$2C_7H_6O + 2H = C_{14}H_{14}O_2.$$

Die Zersetzung, welche der neue Körper bei der Destillation erleidet, gestattete nicht, das specifische Gewicht seines Dampfes zu bestimmen, aber sowohl die Höhe des Kochpunktes, als auch das sogleich zu beschreibende Verhalten gegen oxydirende Körper zeigen, dass bei seiner Bildung in der That eine Verdoppelung des Moleküls des Bittermandelöls stattgefunden hat, und man kann daher den neuen Körper *Hydrobenzoin* nennen. Durch oxydirende Körper verwandelt sich dasselbe ausserordentlich leicht in Benzoin; die Reaction ist vollkommen rein und es bilden sich keinerlei Nebenproducte. Uebergiesst man Hydrobenzoin mit seinem doppelten Gewichte Salpetersäure von ungefähr 1,36 sp. Gew., so findet bei der gewöhnlichen Temperatur keine Einwirkung statt, bei gelinder Erwärmung aber beginnt die Entwickelung rother Dämpfe, das Gemenge erhitzt sich von selbst stärker, der feste Körper schmilzt und sammelt sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit an; schüttelt man nun die Flüssigkeit stark um, so schäumt der geschmolzene Körper stark auf und gesteht plötzlich zu einer festen, weissen, krystallinischen Masse, ohne dass eine Erniedrigung der Temperatur stattgefunden hat. Die gebildete feste Masse, welche in kochendem Wasser nicht schmilzt, sich in Weingeist nicht leicht und in Aether noch schwerer löst, ist nichts anderes, als reines Benzoin; sein Gewicht beträgt fast so viel als das des angewandten Hydrobenzoins. Es versteht sich von selbst, dass, wenn man stärkere Salpetersäure anwendet und das Gemisch lange erhitzt, man Benzil und nicht Benzoin erhält, weil letzteres durch starke Salpetersäure leicht in ersteres übergeführt werden kann.

Das Hydrobenzoin erleidet keine Veränderung, weder durch wässrige, noch durch alkoholische Kalilösung: ein reines Präparat wurde mehrmals mit einer alkoholischen Kalilösung so lange gekocht, bis die Flüssigkeit sich in zwei Schichten sonderte, und dennoch bestand die obere Schicht aus unverändertem Hydrobenzoin, mit einer kleinen Menge Weingeist und Kali gemengt, die

untere aber aus wässriger Kalilösung mit einer kleinen Menge aufgelösten Hydrobenzoins. Keine Spur dieses letzteren war verschwunden; diese Unangreifbarkeit des Hydrobenzoins durch Aetzkali ist aber sehr bemerkenswerth. (Aus Petersb. Acad. Ber.)

Dr. *Karl Kraut*, Ueber die Aether der Mellithsäure.

Von dem Verf. als Separatabdruck mitgetheilt.

Diese Körper, die man vergeblich nach den älteren Methoden zur Darstellung von zusammengesetzten Aethern zu erhalten versuchte, bilden sich leicht und in der Regel ohne weitere Nebenproducte beim Zusammenbringen von mellithsaurem Silberoxyd mit Jodäthyl, Jodmethyl oder Bromamyl [1]).

Wendet man einige Gramme des Silbersalzes an, so steigert sich die Temperatur des Gemenges freiwillig bis weit über den Siedpunct des Jodäthyls. Wurde die Zersetzung im zugeschmolzenen Rohre vorgenommen, so zeigte sich beim Oeffnen keine Spannung der eingeschlossenen Luft, aber ein Mal zersprang ein solches Rohr, als es nach Verlauf des freiwilligen Erhitzens im kalten Zustande in die Hand genommen wurde, mit grosser Heftigkeit. Es wurde daher später in offenen Gefässen operirt und das verflüchtigte Jodäthyl auf die Substanz zurückgeleitet.

---

1) Ich lese in Limpricht's Lehrbuch der organischen Chemie, 3. Abth., Braunschweig 1862, pag. 1095. — Mellithsäure-Aethyläther, $C^8(2C^4H^5)O^8$ (Limpricht und Scheibler). — Auf mellithsaures Silber lässt man Jodäthyl einwirken. Beim Verdunsten seiner Lösung in absolutem Alkohol über Schwefelsäure bleibt er als farbloses, sehr zähes Liquidum, das sich beim Erhitzen zersetzt. In wässrigem Ammoniak löst er sich sofort unter Absheidung rhombischer Blättchen von Mellamid; beim Verdunsten der davon abgegossenen Lösung über Schwefelsäure krystallisirt mellaminsaures Ammonium in büschelförmig vereinigten, leicht löslichen, feinen Nadeln, deren Lösung auf Zusatz von Salzsäure Mellaminsäure in Oeltropfen abscheidet. — Wenn die Verfasser dieser Angabe sich nicht durchaus getäuscht haben, so ist hier von Körpern die Rede, die von den von mir beschriebenen durchaus verschieden sind, und bei Anwendung reiner Materialien jedenfalls nicht entstehen.

21,47 Grm. mellithsaures Silber nahmen beim Erhitzen mit überschüssigem Jodäthyl zuletzt bis auf 140° 20,175 Grm. an Gewicht zu = 93,97 Proc. Das Atomgewicht des Silbersalzes verhält sich zum doppelten Atomgewicht des Jodäthyls wie 100 zu 95,1.

Der Inhalt des Gefässes wurde mit Weingeist ausgekocht. Beim Vermischen der weingeistigen Lösung mit Wasser bis zur beginnenden Trübung krystallisirte der Aether.

Der Mellithsäure-Methyläther bildet farblose glänzende Blättchen, die bei 139°,5 bis 140° (corrigirt 142°,3 bis 142°,8) schmelzen und vorher halbdurchsichtig werden. Er löst sich in Weingeist und Aether. Aus 0,1997 Grm. Substanz wurden 0,369 Grm. Kohlensäure und 0,081 Wasser erhalten.

Ueber Vitriolöl:			Gefunden:
12 C	72	50,70	50,39
6 H	6	4,22	4,51
8 O	64	45,08	
$C^8(C^2H^3)^2O^8$	142	100,00.	

Der Mellithsäure-Aethyläther bildet weisse, undurchsichtige, rautenförmige Krystalle, die bei 68°,7 bis 69° schmelzen. Er löst sich leicht in Salpetersäure von 1,52 spec. Gewicht und wird durch Wasser unverändert gefällt.

1.	0,2025	Gr.	gaben 0,423	Kohlensäure	und	0,112	Wasser
2.	0,2270	„	„ 0,465	„	„	0,123	„
3.	0,1945	„	„ 0,3995	„	„	0,100	„
4.	0,2895	„	„ 0,60	„	„	0,1515	„

Ueber Vitriolöl:			Gefunden:			
			1.	2.	3.	4.
16 C	96	56,41	56,96	55,86	56,01	56,52
10 H	10	5,88	6,14	6,02	5,71	5,81
8 O	80	37,71				
$C^8(C^4H^5)^2O^8$	186	100,00.				

Die zur dritten Analyse benutzte Substanz war aus der Lösung in rauchender Salpetersäure durch Wasser gefällt.

Der Mellithsäure-Amyläther wurde aus Bromamyl und mellithsaurem Silber beim Verdunsten seiner weingeistigen Lösung als nicht erstarrendes Oel erhalten. Er gab bei der Analyse statt der für die Formel $C^8(C^{10}H^{11})^2O^8$ berechneten 66,18 Proc. C und 8,66 H nur 63,33 Proc. C und 8,26 H, vielleicht wegen Rückhalt



an Bromamyl oder saurem Aether. Auch nach dem Auflösen in rauchender Salpetersäure und dem Fällen mit Wasser wurden nahezu dieselben Zahlen bei der Analyse erhalten.

Versetzt man die weingeistige Lösung der Mellithsäureäther mit gesättigtem Ammoniakwasser und erhitzt im zugeschmolzenen Rohre auf 175°, so wird ein Theil der angewandten Substanz in mellithsaures Ammoniak verwandelt, welches als löslich in Wasser und unlöslich in Weingeist leicht vom unzersetzt gebliebenen Aether getrennt und durch Fällen seiner wässrigen Lösung mit Weingeist rein erhalten werden kann.

0,1645 Grm. des so erhaltenen Ammoniaksalzes, nach dem Trocknen über Vitriolöl durch Kochen mit kohlensaurem Natron zerlegt, entwickelten eine 13,85 Proc. Stickstoff entsprechende Menge Ammoniak. Rechnung für mellithsaures Ammoniak, $C^8(NH^4)^2O^8 + 6\,Aq = 13{,}85$ Proc. N. — Zur Bestätigung wurde gewöhnliches mellithsaures Ammoniak aus seiner wässrigen Lösung mit Weingeist gefällt, über Vitriolöl getrocknet und mit kohlensaurem Natron zerlegt. Auch hier wurde der Stickstoffgehalt zu 14,01 Proc. gefunden, so dass also als sicher zu betrachten ist, dass dem durch Weingeist gefällten Salze in der That obige Formel zukommt. — Das durch Zerlegung des Aethers erhaltene Ammoniaksalz lieferte stickstofffreien mellithsauren Baryt, ein weiterer Beweis, dass es keine Mellithaminsäure enthielt.

Leitet man bei 150° trocknes Ammoniakgas über Mellithsäureäther, so wird davon aufgenommen; der Rückstand erstarrt krystallisch und entwickelt mit Natronkalk Ammoniak, aber durch Auflösen in Weingeist und Krystallisiren wird der Aether unverändert und stickstofffrei wieder erhalten.

Mit Anilin mischt sich der Mellithsäure-Aethyläther ohne Wärmeentwicklung. Beim Erhitzen auf 150° wird ein brauner Krystallbrei erhalten und etwas Wasser gebildet. Erschöpft man das Product mit Weingeist, so bleibt auf dem Filter ein in Wasser und Weingeist unlösliches, weisses, elektrisches Pulver zurück, während Wasser aus dem Filtrate den meisten Aether unverändert wieder abscheidet. Die Analyse 4 bezieht sich auf einen so wieder erhaltenen Mellithsäure-Aethyläther. Das weisse Pulver ist stickstoff-

haltig; 0,1800 Grm. gaben nach dem Trocknen über Vitriolöl 0,463 Grm. Kohlensäure und 0,0792 Grm. Wasser.

Ueber Vitriolöl:			Gefunden:
32 C	192	72,72	70,19
2 N	28	10,61	
12 H	12	4,55	4,89
4 O	32	12,12	
$C^{32}N^2H^{12}O^4$	264	100,00	

Hiernach scheint der Körper aus 1 At. Mellithsäure und 2 At. Anilin durch Austritt von 4 At. Wasser entstanden zu sein. $C^8H^2O^8 + 2C^{12}NH^7 = C^{32}N^2H^{12}O^4 + 4HO$. Die Bestätigung dieser Formel, so wie die Untersuchung der Producte, welche die Aether bei der trocknen Destillation und welche das mellithsaure Silber beim Behandeln mit Chlorbenzoyl liefern, muss ich mir wegen zeitweiligen Mangels an Material vorbehalten.

Dr. J. Haag. **Ueber Dicyandiamid und eine neue daraus entstehende Base.**

Ann. Chem. Pharm. CXXII, 22.

Die von Strecker gemachte Beobachtung, dass eine wässrige Lösung von Cyanamid, mit einigen Tropfen Ammoniak versetzt, sich bei gelinder Wärme nach kurzer Zeit in eine Krystallmasse verwandelt, welche in Wasser schwieriger löslich ist als Cyanamid und in wässriger Lösung mit salpetersaurem Silber versetzt, lange, farblose, seideglänzende Krystallnadeln abscheidet, veranlasste den Verf. zu der im Folgenden mitgetheilten Untersuchung.

Dicyandiamid. Die aus dem Cyanamid durch geringen Ammoniakzusatz und Erwärmen entstehende Krystallmasse ist eine dem Cyanamid procentisch gleich zusammengesetzte Substanz, welche der Verf. Dicyandiamid nennt. Sie entsteht nach dem Verf. auch noch, jedoch nur in geringer Menge, beim Eindampfen wässriger Lösungen von Cyanamid. Ein paar Tropfen Ammoniak begünstigen deren Bildung ausserordentlich. Auch bildet sie sich bei Zusatz einiger Tropfen Anilin zu concentrirten Cyanamidlösungen. Aus kochendem Wasser umkrystallisirt, stellt sie farblose Blättchen,

beim Verdunsten der Lösungen durchsichtige, meist sehr dünne, rhombische Tafeln dar. Auf Pflanzenfarben wirkt sie nicht, in Alkohol ist sie leicht, in Aether nur sehr wenig löslich. Von Cyanamid unterscheidet sie sich durch die oben angegebene Reaction mit salpetersaurem Silber und dadurch, dass sie erst bei einer Temperatur von etwa 205° zu schmelzen beginnt und beim Erkalten wieder krystallinisch erstarrt. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zersetzt sie sich unter Ammoniakentwicklung, bei stärkerem Erhitzen entweicht Cyan und man erhält ein krystallinisches Sublimat, während eine mellonartige Masse im Rückstand bleibt. Die Analyse ergab 28,96 C, 4,88 H, 66,31 N.

Salpetersaures Silberoxyd-Dicyandiamid. Die, wie oben angegeben gebildeten Krystalle der Verbindung sind in kaltem Wasser nur wenig löslich; sie entstehen daher auch in verdünnten Lösungen und bilden ein ziemlich empfindliches Erkennungsmittel für Dicyandiamid. In Salpetersäure sind sie äusserst wenig, dagegen reichlich in kochendem Wasser löslich. Im Lichte schwärzen sie sich etwas und enthalten kein Krystallwasser. Die Analyse ergab 9,37 C, 1,9 H, 42,6 Ag. Verf. berechnet daraus die Formel $C_4H_4N_4 + AgONO_5$, welche verlangt 9,45 C, 1,60 H, 42,50 Ag. Die Zusammensetzung dieser Verbindung veranlasst den Verf. zur Annahme der Molekularformel $C_4H_4N_4$ für das Dicyandiamid.

Dicyandiamid, worin 1 At. Wasserstoff durch Silber vertreten ist. Eine wässrige Lösung der vorigen Verbindung liefert mit wenig Ammoniak versetzt, einen weissen krystallinischen Niederschlag, der sich in viel Ammoniak löst und aus dieser Lösung durch Säuren wieder gefällt werden kann. Lufttrocken zeigt sich der Niederschlag feinkörnig, schwärzt sich nicht am Licht und enthält kein Krystallwasser. Aus dem gefundenen Silbergehalt von 57,6 Proc. schliesst der Verf. auf die Zusammensetzung von $C_4H_3AgN_4$, welche 56,5 Proc. Silber voraussetzt.

Dicyandiamidin. Beim Eindampfen einer Lösung von Dicyandiamid in verdünnten Säuren bleibt eine Verbindung der betreffenden Säure mit einer neuen Base, welche Verf. *Dicyandiamidin* nennt.

Salpetersaures Dicyandiamidin. Zur Darstellung desselben wurde zu einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd-Dicyan-

diamid so lange Salzsäure gesetzt, bis gerade das Silber vollständig ausgefällt war. Das Filtrat vom Chlorsilber gab dann beim Eindampfen kleine, farblose, harte, warzenförmige Krystalle, welche neutral reagirten und in Wasser ziemlich leicht löslich waren. Lufttrocken gaben sie bei 180° keine Spur Wasser ab. Die Analyse der Verbindung führte zu der Formel $C_4H_7N_5O_8$, woraus für die freie Base die Formel $C_4H_6N_4O_2$ folgt.

Salzsaures Dicyandiamidin. Zur Darstellung wurde Dicyandiamid mit concentrirter Salzsäure übergossen und die Lösung über Kalk verdunsten lassen. Es wurden sehr dünne, farblose, durchsichtige Blättchen erhalten, welche neutral reagirten und in Wasser leicht löslich waren. Der Analyse gemäss ist die Zusammensetzung dieses Salzes $C_4H_6N_4O_2HCl + aq$. Das Krystallwasser entweicht bei 110°. Verf. bemerkt, dass trocknes Salzsäuregas auf trocknes Dicyandiamid bei gewöhnlicher Temperatur keine bemerkbare Einwirkung ausübe. Bei 120° fand Zersetzung unter Bildung von Salmiak statt.

Salzsaures Dicyandiamidin-Platinchlorid. In einer Lösung des vorigen Salzes schied eine concentrirte Lösung von Platinchlorid einen krystallinischen Niederschlag ab, der aus kochendem Wasser in kleinen gelbrothen, büschelförmig gruppirten klinometrischen Krystallen anschiesst. Die Analyse gab die Zusammensetzung $C_4H_6N_4O_2HClPtCl_2$.

Schwefelsaures Salz wird wie das salzsaure mit verdünnter Schwefelsäure erhalten. Bei langsamer Verdunstung erscheint es in farblosen, stark glänzenden, langen Nadeln von der Zusammensetzung $C_4H_6N_4O_2SO_4H + 2aq.$, deren Krystallwasser bei 110° entweicht.

Oxalsaures Dicyandiamidin. Beim Uebergiessen von Dicyandiamid mit einer concentrirten Oxalsäurelösung erfolgt schon in der Kälte, mehr noch beim Erwärmen eine Entwicklung von gleichen Raumtheilen Kohlenoxyd und Kohlensäure. Ist diese vorüber, so krystallisirt das Salz beim Abdampfen entweder in kleinen harten Körnern, oder in deutlich ausgebildeten Krystallblättern. Die Oxalsäurebestimmung führt zu der Zusammensetzung $2(C_4H_6N_4O_2)C_4H_2O_8$.

Freies Dicyandiamidin wurde aus dem schwefelsauren Salze durch kohlensauren Baryt abgeschieden. Die wässsige Flüssigkeit

lieferte beim Abdampfen eine stark alkalische, die Haut schlüpfrig machende, dickfliessende Masse, welche beim Erwärmen deutlich Ammoniak entwickelte und auf Zusatz von absolutem Alkohol kleine farblose, perlmutterglänzende, harte Kryställchen absetzte, die in Alkohol schwierig, in Wasser ungemein leicht löslich waren und eine stark alkalische Reaction zeigten. Der Analyse zufolge stellen sie das Hydrat der gesuchten Base dar $C_4H_8N_4O_4$.

Dicyandiamidin, worin 1 At. Wasserstoff durch Kupfer vertreten ist. Setzt man zur wässrigen Lösung des salzsauren oder oxalsauren Dicyandiamidins einige Tropfen Kupferlösung nebst etwas Natronlauge und kocht, so färbt sich die Flüssigkeit violett. Die von etwas niedergefallenem Kupferoxyd abfiltrirte Flüssigkeit scheidet beim Erkalten einen schön rosenrothen pulverigen Niederschlag ab, er löst sich nur wenig in Wasser und ist daher durch Umkrystallisiren schwierig rein zu erhalten. Bei 110° verändert er sein Gewicht nicht und ist nach der Formel $C_4H_5N_4CuO_2$ zusammengesetzt.

Verf. verspricht weitere Untersuchungen.

Dr. R. Kemper. Analysen einiger kampfersauren Salze.

Arch. Pharm. CLX, 106.

Verf. hat zur Lösung der widersprechenden Angaben über die Eigenschaften der kampfersauren Salze dieselben nochmals dargestellt und von den Alkalien nur neutrale Salze erhalten, während die alkalischen Erden auch saure Salze bildeten. Er behält sich übrigens ein genaueres Studium der Alkaliverbindungen vor.

„*Kaliumsalz* wurde durch Sättigen einer kochenden Lösung von kohlensaurem Kalium mit Kampfersäure, Verdampfen und Krystallisation dargestellt. Die Verbindung scheidet sich nur schwierig aus der syrupdicken Flüssigkeit beim Stehen unter der Glasglocke neben Schwefelsäure ab; es wurden büschelförmig vereinigte, nicht deutlich ausgebildete Krystalle erhalten, welche der leichten Löslichkeit wegen nicht so sehr, wie es wünschenswerth gewesen wäre, von der Mutterlauge befreit werden konnten. Hieraus erklärt es

sich vielleicht, weshalb der Kaliumgehalt, ebenso wie bei der frühern Analyse von Brandes, zu niedrig gefunden wurde.

Das Salz zerfliesst an feuchter Luft und ist auch in Alkohol löslich. Beim Erhitzen im Glasrohre schmilzt es; beim fernern Erhitzen tritt Schwärzung unter Auftreten brenzlicher Producte ein. 0,466 Grm. bei 110° getrockneten Salzes gaben 0,276 KSO^4 = 26,62 Proc. K.

Die Formel $C^{20}H^{14}K^2O^8$ verlangt 28,36 Proc. K.

Ueber die Vermuthung Gerhardt's, dass die von Bouillon und Buchholz dargestellten sechsseitigen Säulen, die in 100 Th. kaltem und 4 Th. kochendem Wasser löslich sein sollen, das saure Salz seien, hoffe ich später eine begründete Ansicht aussprechen zu können.

Natriumsalz wurde dem Kaliumsalze analog dargestellt, die Lösung wurde jedoch zur Trockne verdunstet, die Masse in Alkohol gelöst und das Filtrat abgedampft. Auch hier wurden erst nach längerem Stehen neben Vitriolöl Krystalle erhalten, welche ebenfalls wasserfrei waren.

Das Salz bildet undeutliche, an feuchter Luft zerfliessende Krystalle, deren Form sich auch unter dem Mikroskope nicht erkennen liess. Beim Erhitzen im Glasrohre bläht es sich, wie schon Brandes fand, stark auf, und entwickelt unter Schwärzung empyreumatische Producte.

0,472 Grm. des bei 110° getrockneten Salzes gaben 0,269 $NaSO^4$ = 18,46 Proc. Na. Die Formel $C^{20}H^{14}Na^2O^8$ verlangt 18,85 Proc. Na.

Lithiumsalz wurde aus Kampfersäure und kohlensaurem Lithium dargestellt, indem letzteres im Ueberschuss angewendet wurde. Auch nach mehrtägigem Stehen zeigte die syrupdicke Flüssigkeit keine Neigung zu krystallisiren und wurde daher zur Trockne verdampft.

Es stellt ein weisses, leicht in gleichen Theilen Wasser lösliches Pulver dar, welches unter dem Mikroskope wenig krystallinisch erscheint und in Alkohol löslich ist. Beim Erhitzen im Glasrohre findet geringes Aufblähen und dann Schwärzung unter Entwickelung empyreumatischer Producte statt. 0,691 Grm. der bei 110° getrockneten Substanz gaben 0,351 $LiSO^4$ = 6,06 Proc. Li. Die Formel $C^{20}H^{14}Li^2O^8$ verlangt 6,16 Proc. Li.

Magniumsalz. Durch Erhitzen von Kampfersäure mit Wasser und überschüssiger *Magnesia alba* wurde zwar stets die neutrale

Verbindung, aber unter anscheinend gleichen Umständen, mit verschiedenem Wassergehalte erhalten; häufig efflorescirte ein Theil des Salzes. Das fünfzehnfach gewässerte Salz löst sich in 2,5 Th. Wasser bei 20°; die Krystalle verwittern an der Luft, verlieren unter 120° das Krystallwasser, ohne sich bis 200° weiter zu verändern. Es krystallisirt in dünnen Tafeln, welche sich beim Erhitzen wie das Lithiumsalz verhalten."

Der Verf. erhielt aus seinen Analysen:

1) 38,06 % HO u. 6,77 % Mg.
2) 38,13 „ „ „ 6,68 „ „
3) 52,48 „ „ „ 5,28 „ „
4) 53,58 „ „ „ 5,35 „ „
5) 49,82 „ „ „ 5,42 „ „

„Die beiden ersten Analysen wurden mit Krystallen verschiedener Darstellungen ausgeführt; sie stimmen mit der Formel $C^{20}H^{14}Mg^2O^8 + 15HO$, welche 37,81 Proc. HO und 6,72 Proc. Mg verlangt. Die Analysen 3 und 4 sind mit dem Salze einer andern Darstellung, und zwar 3 mit dem krystallisirten, 4 mit dem efflorescirten Theile angestellt; das neutrale Salz mit 27 Aeq. HO verlangt 52,25 Proc. HO und 5,16 Proc. Mg.

Das Material zu 5 stammt wieder von einer andern Bereitung und stimmen die Resultate mit der Annahme, dass das Salz 24 Aeq. Krystallwasser enthalte: berechnet: 49,31 Proc. HO und 5,47 Proc. Mg. Die Angabe Bouillons, dass das Salz durch Erhitzen mit Weingeist von 80 Proc. zersetzt werde, kann ich bestätigen.

Hinsichtlich des sauren Magniumsalzes möge hier bemerkt werden, dass die Notiz im Gmelin, es scheide sich beim Erkalten einer Lösung des neutralen Salzes mit der entsprechenden Menge Kampfersäure, letztere wieder aus, ohne dass sich saures Salz bilde, für verdünntere Lösungen jedenfalls richtig ist. Bei der Lithiumverbindung fand ein ähnliches Verhältniss statt, doch stellte sich heraus, dass bei Anwendung von weniger Wasser eine Vereinigung zu sauren Salzen erfolgte, so dass ich hoffe, demnächst auch die saure Magniumverbindung darstellen zu können.

Calciumsalz. Beim Kochen von Kampfersäure mit kohlensaurem Calcium, selbst mit frisch gefälltem, und Wasser bilden sich vorzugsweise saure Verbindungen, so dass man am besten thut,

mit Kalkmilch zu neutralisiren, wenn man die neutrale Verbindung darstellen will. Nach öfterem Auflösen in Wasser wurden krystallinische Krusten erhalten, welche sich in 12—15 Theilen kaltem Wasser lösen, beim Erhitzen zunächst Wasser abgeben und sich dann ohne zu schmelzen zersetzen.

0,451 Grm. Substanz verloren 0,119 HO = 26,38 Proc. und gaben 0,183 $CaSO^4$ = 11,95 Proc. Ca. Die Formel $C^{20}H^{14}Ca^2O^8 + 9HO$ verlangt 25,40 Proc. HO und 12,54 Proc. Ca.

Baryumsalz. Beim Kochen von Kampfersäurelösung mit überschüssigem kohlensauren Baryum bilden sich fast regelmässig zwei Salze, ein saures, welches auf 2 Aeq. Säure 1 Aeq. Baryum enthält, und das neutrale (1 Aeq. Säure, 2 Aeq. Metall). Will man nur neutrales Salz gewinnen, so thut man auch hier besser mit Aetzbaryt zu neutralisiren; es ist dieses jedoch nicht erforderlich, weil die Löslichkeitsverhältnisse der beiden Salze sehr verschieden sind und das saure Salz vollständig auskrystallisirt. — Das neutrale Salz, welches durch starkes Eindampfen der Mutterlauge in undeutlichen Krystallen erhalten wird, kann durch freiwillige Verdunstung der Lösung in wawellitähnlich vereinigten kleinen Nadeln erhalten werden, wobei jedoh ein Theil des Salzes effloresčirt.

Das Salz löst sich bei 14° R. im gleichen Gewichte Wasser und ist wenig in Alkohol löslich; es verliert unter 120° sein Krystallwasser und zersetzt sich erst über 150°.

0,867 Grm. Substz.	= 0,176 HO	= 20,29 %	u. 0,471 Ba SO^4	= 31,93 % Ba
0,713 „ „	= 0,120 „	= 16,83 „	„ 0,395 „ „	= 32,53 „ „

Die Formel $C^{20}H^{14}Ba^2O^8 + 9HO$ verlangt 19,47 Proc. HO und 32,93 Proc. Ba.

Zinksalz wurde durch Fällen des neutralen Magniumsalzes mit schwefelsaurem Zink dargestellt; der sehr voluminöse Niederschlag wurde nach kurzem Auswaschen getrocknet und erst dann vollständig ausgesüsst. Getrocknet und zerrieben stellt es ein weisses lockeres Pulver dar, welches sich wenig (erst in mehreren tausend Theilen) in Wasser löst. Es ist wasserfrei. 0,343 Substanz = 0,107 Zn O = 25,04 Proc. Zn.

Die Formel $C^{20}H^{14}Zn^2O^8$ verlangt 24,77 Proc. Zn.

Uransalz. Versuche auf ähnliche Weise aus dem salpetersauren Uran das neutrale Salz darzustellen gelangen nicht; der hellgelbe Niederschlag ist so fein vertheilt, dass er selbst nach dem Trocknen und Anreiben mit Wasser durch das Filter dringt; auch durch Absetzenlassen und Decantiren wollte die Reindarstellung nicht gelingen. Der Niederschlag trocknet zu einer gummiähnlichen glänzenden Masse ein, die beim Erwärmen auf 120° dunkelcitronengelb wird.

Wenn auch die Analysen der sauren Calcium- und Baryumverbindungen bereits vorgenommen wurden, so behalte ich mir die Mittheilung doch vor, bis auch die der Alkalien beendet sein wird."

G. M. Crafts. Ueber das Aethylensulfür.

Bull. de la Soc. chim. de Paris, 1862, 39.

Aethylenbromür wirkt auf eine alkoholische Lösung von Einfach Schwefelkalium mit weit grösserer Heftigkeit ein, als das Chlorür. Nach einigen Augenblicken wird die Masse unter Erwärmung fest. Der entstandene weisse Körper wurde mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

Er ist zuerst in Wasser etwas löslich und das Filtrat giebt mit Bleinitrat den gelben Niederschlag, der so viele leicht lösliche organische Schwefelverbindungen charakterisirt; nach dem Trocknen aber wird er unlöslich.

Die Analyse liess ihn als ein Gemenge von Monoäthylensulfür mit einer höheren Schweflungsstufe erkennen. Er giebt an kochenden Aether oder Alkohol eine kleine Quantität C_2H_4S ab, das sich durch Verdunsten der Lösung in Krystallen abscheidet.

Mit Aether in einer zugeschmolzenen Röhre auf 180° erwärmt, bildet sich eine weit grössere Menge dieser Krystalle neben einem in Aether löslicheren gelb-orangefarbenen Oel ($C_2H_4S_2$?).

Diese Krystalle, das Oel und ein kohliger Rückstand bilden die Producte der Destillation jenes weissen, schwefelhaltigen Körpers. Die ersteren destilliren bei 70°, das Oel gegen 220° und

bei weiterer Erwärmung tritt unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von Kohle, eine theilweise Zersetzung der Substanz ein.

Die Analyse der Krystalle lieferte folgende Zahlen:

	gefunden	berechnet C_2H_4S
C	39,9	40,0
H	6,9	6,7
S	53,3	53,3
	100,1	100

Das krystallisirte Aethylensulfür gleicht der von Weidenbusch durch Substitution des Sauerstoffs im Aldehyd durch Schwefel erhaltenen Substanz, mit welcher es auch gleiche empirische Zusammensetzung hat. Es scheint übrigens in der Krystallform und in den Eigenschaften grössere Verschiedenheit zu zeigen.

Verf. behält sich vergleichende Versuche dieser beiden Körper vor, um die Kenntniss der Beziehungen, die zwischen den isomeren Verbindungen, die vom Aldehyd und dem Aethylen deriviren, herrschen, zu vergrössern.

Durch die Anwendung von Bromäthylen statt des Chloräthylens, das Löwig und Weidmann diente, kann man ohne Mühe beträchtliche Mengen Aethylensulfür darstellen.

Scheurer-Kestner. Ueber die Umwandlung von Nitrobenzol in Benzol und Ammoniak.

Bull. de la Soc. chim. de Paris 1862, 43.

Der Verf. hat gefunden, dass, wenn das Anilin Benzol enthält, dieses immer von Ammoniak begleitet ist. Je lebhafter die Reaction zwischen dem Nitrobenzol und der reducirenden Mischung von Eisen und Essigsäure ist, desto mehr wird Benzol und Ammoniak gebildet. Wenn im Gegentheil die Reaction langsam verlauft und man die Eisenfeile mit der Vorsicht nach und nach zufügt, dass die Temperatur der Mischung nicht über 50° steigt, so erhält man ein Anilin, welches vollständig frei von Benzol und Ammo-

niak ist. Bei Anwendung der vierfachen Menge von Eisen, welche Béchamp angiebt, erreicht man eine fast vollständige Umwandlung des Nitrobenzols in Benzol und Ammoniak. Hierbei ist die Reaction so heftig, und die Dampfentwicklung so stürmisch, dass man Alles verlieren würde, wenn man in einem offenen Gefässe operirte. Verf. hat daher in sehr starken gusseisernen, mit einer Schraube verschliessbaren Gefässen gearbeitet, welche mehrere Gramme Nitrobenzol aufnehmen konnten. Er beschickte dieselben mit einer Mischung von 1 Th. Nitrobenzol 8 Th. Eisen und 4 Th. Essigsäure in der Art, dass die Eisenfeilspäne über die Flüssigkeit hervorragten. Der Druck in dem Gefässe stieg auf 8 Atmosphären, wovon sich der Verf. durch ein angebrachtes Manometer überzeugte. Nach dem Erkalten enthielt der Apparat einen braunen homogenen Teig, welcher der Destillation unterworfen wurde. Das Destillat bestand aus zwei Schichten, von welchen die obere der Hauptsache nach Benzol mit etwas Anilin enthielt, während die untere aus Wasser, gelöster Essigsäure, ein wenig Aceton, Anilin und Ammoniak bestand. Von dem letzteren enthielt sie grosse Quantitäten. Das Benzol wurde von dem Anilin durch fractionirte Destillation getrennt, aus 1,200 Kilo Nitrobenzol erhielt der Verf. ungefähr 500 Grm. Benzol. Er hält es für am wahrscheinlichsten, dass das Benzol und das Ammoniak aus dem Anilin und nicht direct aus dem Nitrobenzol gebildet worden sind.

Gerardin. Ueber die Bestimmung des Schmelzpunktes der Körper von geringem Wärmeleitungsvermögen.

Compt. rend. LIV, 1082.

Aus den Versuchen von Gay-Lussac weiss man, dass die Löslichkeit eines Körpers nicht verändert wird, wenn derselbe vom festen in den flüssigen Zustand übergeht. Verf. hat sich nun überzeugt, dass auch die Gegenwart einer Flüssigkeit, die keine chemische Einwirkung ausüben kann, die Schmelztemperatur der Körper nicht modificirt.

Ist Schwefel in Schwefelsäure, Zinnchlorid oder Amylalkohol suspendirt, so wird er in allen Fällen bei derselben Temperatur von 111⁰,5 schmelzen. Phosphor schmilzt in verschiedenen Alkoholen, Wasser, Chloroform stets bei 44⁰,2. Mit Jod und den festen Fetten hat Verf. ähnliche Resultate erhalten.

Man kann nun, da das umgebende Mittel die Temperatur, bei der ein Körper schmilzt, nicht behindert, diese Temperatur bestimmen, wenn man eine Flüssigkeit anwendet, in der er mehr oder weniger löslich ist. Wie klein auch die Menge der angewandten festen Substanz sein mag, wird man doch stets sehr deutlich bemerken können, wann er schmilzt, besonders wenn er sehr vertheilt und im festen Zustand undurchsichtig, im flüssigen dagegen durchsichtig ist.

Reboul. **Ueber die drei letzten Glieder der Reihe der gebromten Aethylenbromüre.**

Compt. rend. LIV. 1229.

Wenn man in eine siedende alkoholische Kalilösung tropfenweise Bromäthylenbromür einträgt, so erhält man eine bedeutende Menge eines Gases, welches man über Quecksilber auffangen und mittelst Kali: von Kohlensäure reinigen kann. 18 C. C. des Bromürs geben ungefähr 1½ Liter eines Gases, welches sich selbst entzündet, wenn es in grösserer Masse mit der Luft in Berührung kommt, welches vollständig absorbirbar ist durch eine ammoniakalische Kupferchlorürlösung, ebenso durch eine ammoniakalische Silbernitratlösung. Dieses Gas ist ein Gemenge von Acetylen mit einem neuen, bei gewöhnlicher Temperatur gasförmigen Körper, der sich an der Luft in ähnlicher Weise wie Phosphorwasserstoff entzündet und nichts Anderes ist, als gebromtes Acetylen. Die Neigung des Acetylens und dieses gebromten Derivats in die Aethylenreihe überzugehen, ist so gross, dass man sie nur mit einem Ueberschuss von Brom in Berührung zu bringen braucht, um folgende Verbindungen zu erhalten:

$$C_4H_2Br_2,Br_2 \text{ und } C_4HBr_3,Br_2.$$

Wenn man das, wie oben erhaltene und von Kohlensäure gereinigte Gasgemenge unter einer Schicht von Wasser in einer mit kaltem Wasser umgebenen Röhre mit Brom zusammenbringt, so setzt sich bald, wenn die Temperatur hinreichend niedrig ist, eine reichliche Krystallisation ab, welche man aus Alkohol umkrystallisiren kann. Sie stellt das Tribromaethylenbromür dar, einen Körper von kampferartigem Geruch, schmelzbar bei 48°—50° wie der Einfach-Bromkohlenstoff, aber während dieser aus seiner alkoholischen Lösung in perlmutterglänzenden Blättchen anschiesst, krystallisirt das Tribromaethylenbromür aus kochender alkoholischer Lösung in verwirrten seideglänzenden Nadeln und in Form von schönen Prismen von nahezu 1 Cm. Länge, wenn man die Lösung freiwillig verdunsten lässt. Ausserdem wird es durch Wärme zersetzt, während sich der Einfach-Bromkohlenstoff verflüchtigt. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, besonders bei der Kochhitze.

Das flüssige Product, welches über dem ausgeschiedenen Tribromaethylenbromür schwimmt, ist nur eine Lösung dieses Körpers in Bibromaethylenbromür, welches flüssig ist und sich mit der grössten Leichtigkeit löst.

Die Erklärung dieser Thatsachen ist leicht, wenn man in Rücksicht zieht, dass in dem Acetylen, wie in seinem Bromderivate die Affinitäten der Gruppe C_4 nicht gesättigt sind. Es sind hierzu noch 4 Atome Brom nöthig, und daher entsteht direct 1) das Bibromaethylenbromür $C_4H_2Br_2,Br_2$ und 2) das Tribromaethylenbromür C_4HBr_3,Br_2.

Beim Durchleiten von reinem Acetylengase durch Brom erhält man nur das erste dieser beiden Bromüre, ohne Spuren des zweiten. In diesem Falle scheidet sich jedoch aus dem Bibromaethylenbromür, in dem Augenblicke, wo der Ueberschuss des Broms verschwindet, eine äusserst geringe Menge eines in dünnen Blättchen krystallisirenden Körpers aus, der in diesem Bromür unlöslich ist, bei 100° nicht schmilzt, flüchtig ist und weder Einfach- noch Anderthalbfachbromkohlenstoff, noch Tribromaethylenbromür darstellt. Verf. hat zu wenig davon erhalten, um eine Analyse ausführen zu können, verspricht aber später darauf zurückzukommen.

Es ist leichter, das Bibromäthylenbromür durch directe Einwirkung von Brom auf Bibromäthylen, bei 88° siedend, darzustellen. Es bildet eine Flüssigkeit von 2,88 spec. Gew. bei 22° die unlöslich in Wasser ist und sich bei der Destillation theilweise zersetzt unter Ausstossung von Brom- nnd Bromwasserstoffdämpfen.

Wirkt Brom im Ueberschuss auf Acetylen und sein Bromderivat ein, so treten 4 Atome desselben zu je 1 Atom dieser beiden Substanzen hinzu. Die Reaction ist vollständig, aber sie ist auch damit beendigt.

Erhitzt man jedoch Tribromäthylenbromür oder ein Gemenge dieses Körpers mit Bibromaethylenbromür, Brom und Wasser in zugeschmolzenen Röhren während 15—20 Stunden auf 100° oder besser während einiger Stunden auf 180°, so bildet sich Bromwasserstoffsäure und man findet nach dem Erkalten auf dem Boden der Röhre Krystalle von Anderthalbfachbromkohlenstoff, die bei 100° unschmelzbar sind. Die Flüssigkeit scheidet bei freiwilliger Verdunstung, um den Ueberschuss des Broms, den sie noch enthält, zu vertreiben, ein Gemenge von Anderthalbbromkohlenstoff und Tribromäthylenbromür ab.

Dieser letzte Körper aus der Reihe ist selbst in siedendem Alkohol und Aether wenig löslich, aber löst sich leicht in Schwefelkohlenstoff, aus dem er sich in ziemlich grossen durchscheinenden, harten Krystallen abscheidet, (gerade Prismen von rectangulärem Durchschnitt mit Abstumpfung der basischen und der Seitenkanten).

Beim Erhitzen auf 200°—210° zersetzt sich das Perbromaethylen C_4Br_6, bevor es schmilzt, in Brom und Einfachbromkohlenstoff C_4Br_4, der schmelzbar und flüchtig ist. Dieser, mit Brom in zugeschmolzenen Röhren auf 100° erhitzt, verwandelt sich vollständig in das Sesquibromür. Durch seine krystallinische Form und seine Haupteigenschaften bietet dieser Körper die grösste Analogie mit der entsprechenden Chlorverbindung.

S. *Cannizzaro.* **Ueber die Toluylsäurereihe.**

Compt. rend. LIV, 1225.

In einer früheren Mittheilung über die beiden isomeren Toluylsäuren habe ich angegeben, dass die Alphatoluylsäure, welche aus dem Benzylcyanür gebildet wird, nicht das wahre Homologe der Benzoesäure sei. Ich habe diese Ansicht auf die Eigenschaften des Aldehyds gegründet, welchen man aus der Alphatoluylsäure erhält. Ich kann jetzt hinzufügen, dass Salpetersäure, auf diesen Aldehyd einwirkend, eine Säure liefert, welche nicht der Toluylreihe angehört. Diese letztere enthält in der That C_7 und scheint ein Gemenge von Benzoesäure und Nitrobenzoesäure zu sein. Wenn man zu dieser Thatsache noch die von Strecker und Möller gemachte Beobachtung, nach welcher die Alphatoluylsäure selbst in Benzoesäurealdehyd übergeführt werden kann, hinzunimmt, so werden wir zu dem Schluss geführt, dass die Alphatoluylsäure nicht in die homologe Reihe der Benzoesäure gehört. Bei dem gegenwärtigen Stand der Wissenschaft besitzen wir kein Mittel, von dieser Reihe zu der nächst höheren homologen überzugehen. Rossi ist seinerseits durch das Studium der Säure, welche er aus Cuminylcyanür erhalten hat, zu einem analogen Schluss gekommen. Diese Säure scheint nicht der Cuminsäure homolog zu sein. Ich habe das Studium des Gesetzes der Cyanüre der Alkoholradicale fortgesetzt; für den Augenblick will ich mich darauf beschränken, darzuthun, dass das wahre Homologe der Benzoesäure die Toluylsäure von Noad ist, welche man durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Cymen erhält. Diese Säure unterscheidet sich von der Alphatoluylsäure in Löslichkeit, Krystallisation und Schmelzpunkt. Im Siedepunkt scheint die Differenz nicht gross zu sein. Den Schmelzpunkt der Toluylsäure habe ich zwischen 77° und 79° gefunden. Die Alphatoluylsäure schmilzt bei 76,°5. Den Siedepunkt der Toluylsäure fand ich bei 264°; unter ganz gleichen Bedingungen scheint die Alphatoluylsäure 2 oder 3 Grade niedriger zu sieden. Wenn ich eine grössere Quantität dieser beiden Säuren zur Verfügung habe, so werde ich die Siedepunkte mit grösserer Praecision vergleichen. Der Unterschied in der Consti-

tution der beiden Säuren macht sich deutlicher bemerkbar, wenn man dieselben in ihre correspondirenden Aldehyde überführt. Ich habe schon erwähnt, dass der Aldehyd der Alphatoluylsäure, nach der Methode von Piria erhalten, keine Analogie zeigt mit dem Bittermandelöl; dass im Gegentheil der Aldehyd der Toluylsäure von Noad sich wie das wahre Homologe des Bittermandelöls verhält. Bei der Destillation eines Gemenges von Toluylsäure und ameisensaurem Kalk bekommt man ein Oel, worin eine Substanz enthalten ist, die sich mit saurem schwefligsaurem Natron zu einem wohlkrystallisirten Körper verbindet. Bei der Behandlung dieses Körpers mit heissem Wasser und einer Lösung von kohlensaurem Alkali, scheidet sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit ein farbloses Oel aus, welches den wahren Aldehyd der Toluylsäure C_8H_8O darstellt. Dieser Aldehyd besitzt einen pfefferartigen Geruch, und siedet ohne Zersetzung bei 204°. An der Luft verwandelt er sich, ebenso rasch, wie das Bittermandelöl in Benzoesäure übergeht, in Toluylsäure. Bei der Behandlung mit einer alkoholischen Kalilösung liefert er das Kaliumsalz und den Alkohol der Toluylsäure. Die Säure, welche man aus dem Kaliumsalz erhalten kann, besitzt dieselbe Zusammensetzung, denselben Schmelz- und Siedepunkt wie die Toluylsäure von Noad, aber sie zeigt darin eine Verschiedenheit, dass sie beim Abdampfen der alkoholischen Lösung in dicken, harten Krystallen anschiesst, während die Toluylsäure von Noad, wenn auch durch öfteres Umkrystallisiren gereinigt, nur dünne, biegsame Nadeln liefert.

Der Alkohol der Toluylsäure, $C_8H_{10}O$, bei obiger Reaction erhalten, wurde durch Pressen zwischen Papier und wiederholte Destillation gereinigt. Er stellt einen weissen, in Nadeln krystallisirten Körper dar, welcher zwischen 58,°5 und 59,°5 schmilzt und ohne Zersetzung bei 217° siedet. Er ist in kaltem Wasser wenig, etwas mehr in heissem löslich und setzt sich daraus beim Erkalten anfangs in kleinen ölförmigen Tropfen ab, welche nachher zu feinen Nadeln erstarren. In Alkohol und Aether ist er sehr löslich. Bei mässigem Erhitzen mit gewöhnlicher Salpetersäure verwandelt er sich in Aldehyd, welchen man durch Verbinden mit saurem schwefligsaurem Natron reinigt. Der geschmolzene Alkohol einem Strome

von Chlorwasserstoff ausgesetzt, wird in Wasser und ölförmiges Toluylchlorür (C_8H_9Cl) umgewandelt. Ich habe diesen Aether der Wirkung von weingeistiger Cyankaliumlösung in zugeschmolzenen Röhren im Wasserbade ausgesetzt. Es bildete sich hierbei Chlorkalium. Beim Verdunsten des Alkohols schied sich auf Zusatz von Wasser ein Oel ab, welches Toluylcyanür sein muss. Ohne mich mit dem Studium der Eigenschaften dieser Verbindung aufzuhalten, unterwarf ich dieselbe auf dem Wasserbade in einem Apparate mit aufsteigendem Kühlrohre der Wirkung einer weingeistigen Kalilösung. Als die Ammoniakentwicklung aufgehört hatte, fügte ich Wasser hinzu und verdunstete die grösste Masse des Alkohols und setzte zur filtrirten Lösung Salzsäure. Es schied sich eine Säure von der Zusammensetzung $C_9H_{10}O_2$ aus, welche das höhere Homologe der Alphatoluylsäure ist. Aus dieser Beobachtung geht hervor, dass die Säure von Noad sowie deren Aldehyd und Alkohol die relativen Homologen der Benzoesäure, des Bittermandelöls und des Benzylalkohols sind, dass aber wenigstens in der Reihe der aromatischen Säuren noch das Problem zu lösen bleibt, von einer Reihe zur nächst höheren homologen aufzusteigen, da man mit Hülfe der Cyanüre diesen Zweck nicht erreichen kann.

H. Gal. Untersuchungen über die Säureanhydride.

Compt. rend. LIV. 1227.

Der Verf. hat, anschliessend an seine frühere Untersuchung über das Essigsäureanhydrid[1]), die Wirkung des Broms auf diesen Körper studirt.

Wenn man Brom mit Essigsäureanhydrid mischt und sich selbst überlässt, so tritt Erwärmung ein und die Flüssigkeit ist in einigen Minuten entfärbt. Erwärmt man in zugeschmolzenen Röhren gleiche Moleküle Brom und Essigsäureanhydrid auf 100°, so erfolgt fast augenblicklich Reaction und sehr bald vollständige Entfärbung.

---

1) Diese Ztschr. V. 223.

Bei der Destillation auf dem Wasserbade in einem Kohlensäurestrom geht bei 81° eine Flüssigkeit über, welche alle Eigenschaften des Acetylbromürs besitzt. Der Rückstand in der Retorte krystallisirt beim Erkalten und zeigt, wie die Analyse ergeben hat, die Zusammensetzung der Monobromessigsäure. Verf. untersuchte in gleicher Weise die Wirkung des Broms auf Benzoesäureanhydrid. Er stellte bis jetzt fest, dass 1 Molekül Brom von 1 Molekül des Anhydrids ohne Bildung von Bromwasserstoff absorbirt wird. Es ist ihm bis jetzt nicht gelungen, das voraussichtlich gebildete Benzoylbromür von der wahrscheinlich erzeugten Brombenzoesäure zu trennen.

Verf. hat weiter trockenes Chlorwasserstoffgas auf Essigsäureanhydrid einwirken lassen und erhielt Eisessig und Acetylchlorür. Die Reaction sei eine der nettesten. Das Product beginne bei 55° zu sieden, die Temperatur erhebe sich dann regelmässig auf 120° und bleibe dabei constant.

Berthelot und L. Péan de Saint-Gilles. **Untersuchungen über die Affinitäten. — Die Verbindung der Säuren mit den Alkoholen von einem allgemeinen Standpunkte betrachtet; Einfluss der Temperatur.**

Compt. rend. LIV, 1263.

„I. Drei wichtige Erscheinungen charakterisiren die Verbindung einer Säure mit einem Alkohol:

1) Die Verbindung vollzieht sich langsam fortschreitend, in einer Zeit, die von den Bedingungen abhängt, denen die Mischung unterworfen ist: sie findet niemals unmittelbar statt, selbst in den Fällen, wo durch einen beiderseitigen Lösungszustand eine vollkommen gleichmässige Mischung hergestellt ist und diese bis zu Ende des Versuchs erhalten bleibt.
2) Die Verbindung ist niemals vollständig, welches auch die Dauer der Einwirkung sei.

3) Die Menge des neutralen Aethers, der unter bestimmten Bedingungen gebildet wird, wächst bis zu einer festen Grenze.

Diese drei Verhältnisse können in gleicher Weise bei der Zersetzung der neutralen Aether durch Wasser beobachtet werden, d. h. bei der umgekehrten Reaction.

II. Wir haben damit begonnen, die Bedingungen zu studiren, die auf den Verlauf und die Dauer der Reactionen von Einfluss sind. Wir haben zu diesem Zwecke eine sehr grosse Anzahl Versuche angestellt, deren Dauer zwischen 1 Tag und mehr als einem Jahre bei gewöhnlicher Temperatur; zwischen einigen Stunden und nahezu 500 aufeinanderfolgenden Stunden bei 100° und 200° geschwankt hat, die Temperatur hat variirt zwischen 6° und 260°; der Druck von einigen Millimetern bis zu 100 Atmosphären; die Substanzen waren bald flüssig, bald gasförmig. Wir haben mehr als 500 Versuche angestellt und wollen uns darauf beschränken, hier einige allgemeine Andeutungen zu geben. Die wesentlichsten Bedingungen, welche wir studirt haben, sind 1) die Temperatur, 2) der Druck, 3) Die Homogenität der Mischung, 4) der gasförmige Zustand unter verschiedenem Druck, 5) die specielle Natur der aufeinander wirkenden Körper, 6) ihre relativen Verhältnisse.

Wir wollen diesesmal einige auf den Einfluss der Temperatur bezügliche Thatsachen mittheilen.

III. Die Verwandtschaften der Alkohole und Aether wirken schon bei gewöhnlicher Temperatur, aber im Allgemeinen sehr langsam. Jede Temperaturerhöhung hat den Erfolg, die Reaction der Säuren auf die Alkohole ebenso wie des Wassers auf die Aether zu beschleunigen.

Gewöhnliche Temperatur. — Wir haben besonders operirt:

1) Mit Essigsäure und gewöhnlichem Alkohol,
2) Mit Baldriansäure und gewöhnlichem Alkohol,
3) Mit Schwefelsäure und gewöhnlichem Alkohol,
4) Mit Essigsäure und Amylalkohol,
5) Mit Essigsäure und Glycerin,

und folgen hier drei relative Reihen von den beiden erstgenannten Mischungen.

1) Essigsäure und gewöhnlicher Alkohol zu gleichen Aequivalenten bei einer Temperatur, die zwichen 6° und 9° schwankt.

Dauer des Versuchs.	*Menge der ätherificirten Säure bezogen auf 100 Theile der ursprünglichen Säure.*
1 Tag	0,9
2 Tage	1,8
4 Tage	3,9
8 Tage	7,3
20 Tage	11,8
34 Tage	16,2
49 Tage	21,0
72 Tage	26,0
95 Tage	30,0

2) Dieselbe Mischung, bei der Temperatur des Laboratoriums, d. h. zwischen 0° und 25° ungefähr schwankend — Mai 1861 bis Juni 1862.

Dauer des Versuchs.	*Menge der ätherificirten Säure.*
15 Tage	10,0
22 Tage	14,0
70 Tage	37,3
72 Tage	38,3
128 Tage	46,8
154 Tage	48,1
277 Tage	53,7
368 Tage	55,0

Man kann aus diesen Tabellen verschiedene Schlüsse auf die Wirkungsweise der Affinitäten zwischen einem Alkohol und einer Säure ziehen. Wir bemerken zunächst hier die auffallende Verzögerung, die bei der Einwirkung in dem Maasse eintritt, als sie sich ihrer Grenze nähert. Während anfangs 8 Tage genügen, um 7,3 Säure in Verbindung überzuführen, sind hierzu später 56 Tage erforderlich und am Ende der zweiten Reihe haben 214 Tage dieses nicht zu leisten vermocht. Ebenso beträgt die mittlere Quantität der in einem Tage ätherificirten Säure nicht mehr als den sechszigsten Theil von der in demselben Zeitraume im Anfange ätherificirten Menge. Diese Verzögerung tritt stets in gleicher Weise ein, sowohl wenn man die Resultate auf die Gesammtmenge der Säure, als wenn man sie auf die bis zur Grenze ätherificirbare Menge derselben bezieht und auch dann noch, wenn man die letztere am Anfange eines jeden Intervalles in Abzug bringt.

3) Baldriansäure und gewöhnlicher Alkohol zu gleichen Aquivalenten. Dieselben Bedingungen, wie bei der vorhergehenden Reihe; gleichzeitig ausgeführt.

Dauer des Versuchs.	*Menge der ätherificirten Säure.*
22 Tage	3,2
72 Tage	18,0
128 Tage	21,8
184 Tage	22,8
277 Tage	31,4

Man sieht, dass der Hauptverlauf der Erscheinung derselbe ist, wie mit Essigsäure, obgleich viel langsamer.

Wir werden hierauf später zurückkommen.

Weiter ist noch eine Beobachtung, die uns von Interesse zu sein scheint, hervorzuheben. Die Einwirkung, im Anfange langsam, wird dann auf eine bestimmte Weise beschleunigt. Während der ersten 22 Tage beträgt die in einem Tage verbundene mittlere Menge 0,12, zwischen dem 22. und 72. Tage wird sie fast dreimal so gross: gleich 0,30; dann verringert sie sich wieder und fällt nach und nach auf 0,068 und 0,060.

Diese anfängliche Beschleunigung kann bei der ersten, auf die Essigsäure bezüglichen Reihe bemerkt werden, aber sie ist in diesem Falle so schwach und in einen so kurzen Zwischenraum eingegrenzt, dass man sie kaum von Versuchsfehlern unterscheiden kann. Bei der Baldriansäure ist aber der Gang der Erscheinung vollkommen ausgeprägt; dies bietet umso mehr Interesse, als wir eine anfängliche Beschleunigung noch in mehreren anderen Reihen thatsächlich nachgewiesen haben; sie wird besonders bemerklich, wenn die Einwirkung verlangsamt wird.

Temperatur von 100°.

Essigsäure und Alkohol zu gleichen Aequivalenten.

Dauer des Versuchs.	*Menge der ätherificirten Säure.*
4 Stunden	25,8
5 Stunden	31,0
9 Stunden	41,2
15 Stunden	47,4
32 Stunden	55,7
60 Stunden	59,0
83 Stunden	60,6
150 Stunden	65,0

Der Verlauf ist analog dem bei der Operation in der Kälte, nur weit schneller. So bewirken 1200 Stunden bei 6° bis 9° ungefähr die Verbindung derselben Menge als 4 Stunden bei 100°; 32 Stunden bei 100° rufen denselben Effect hervor als 368 Tage in der Kälte etc.

Temperaturen, die höher als 100° gelegen sind.

Dieselbe Mischung.

Dauer des Versuchs.	*Temperatur.*	*Menge der ätherificirten Säure.*
3 Stunden	170°	64,1
42 Stunden	170°	66,5
22 Stunden	200°	66,4

3 Stunden bei 170° führen also dieselbe Grenze herbei, als 150 Stunden bei 100° oder als die Dauer von mehr als einem Jahre bei gewöhnlicher Temperatur.

Die Zersetzung der Aether durch Wasser unterliegt den analogen Gesetzen als ihre Bildung, aber sie ist unter sonst gleichen Umständen weit langsamer."

J. M. Crafts. **Ueber das Aethylensulfür und eine Verbindung, welche dieses mit dem Brom bildet.**

Compt. rend. LIV, 1277.

Verf. beschreibt die Bildung und die Eigenschaften des Aethylensulfürs, von welchem wir bereits Seite 399 Mittheilung gemacht haben, jetzt in seinem Bericht an die Akademie in folgender Weise:

„Loewig und Weidmann haben das Aethylensulfür dargestellt, indem sie eine alkoholische Lösung von Schwefelkalium mit Aethylenchlorür gemischt, der Luft aussetzten. Auf Veranlassung von Prof. Wurtz, die Wirkung des Broms auf Aethylensulfür zu studiren, habe ich diesen Körper in gleicher Weise wie die genannten Chemiker dargestellt, indem ich nur statt des Chlorürs das Aethylenbromür anwendete, welches weit leichter auf Schwefelkalium einwirkt. Das Brom wird augenblicklich durch den Schwefel substituirt und eine besser charakterisirte Verbindung erhalten, als die von Loewig und Weidmann. Die Reaction verlauft

unter bedeutender Wärmeentwicklung und ein grosser Theil des Aethylenbromürs verwandelt sich in einen weissen Körper, welcher in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff sehr löslich ist. Dieser Körper destillirt gegen 200° und verdichtet sich zu weissen Krystallen, von welchen die letzten Portionen durch eine kleine Menge einer öligen Materie verunreinigt sind, die sich in der Wärme unter Abscheidung von Kohle theilweise zersetzt. Die von der öligen Materie durch Waschen mit Aether gereinigten Krystalle geben bei der Analyse Zahlen, welche zu der Formel C_2H_4S führen. Das Aethylensulfür ist ein fester, bei gewöhnlicher Temperatur etwas flüchtiger Körper, er wird bei 112° fest und krystallinisch (bei welcher Temperatur schmilzt er?), er destillirt ohne Zersetzung bei 199° bis 200° und ist löslich in Alkohol, Aether und besonders in Schwefelkohlenstoff. Seine Lösung in der letzteren Flüssigkeit liefert gut ausgebildete Krystalle, welche von Friedel gemessen wurden (vergl. die Originalabhandlung).

Das Aethylensulfür verbindet sich nicht mit Ammoniak, weder mit wässrigem, noch mit alkoholischem, noch mit trocknem Gase. Das Chlor wirkt darauf ein, indem Salzsäure gebildet wird; es gelang nicht, die Producte der Reaction zu isoliren. Brom verbindet sich direct damit, ohne Bromwasserstoff zu erzeugen und gleichgültig, welcher der beiden Körper im Ueberschuss vorhanden ist, bildet sich immer die Verbindung $C_2H_4SBr_2$. Sie ist ein gelber Körper, fast unlöslich in Aether und in Schwefelkohlenstoff; sie zieht mit Begierde Wasser aus der Luft an und bildet weisse Krystalle. Dieselbe Umwandlung erfährt sie unter Erhitzung, wenn man ein wenig Wasser hinzufügt, dieses zeigt sich stark bromwasserstoffhaltig. Die gebildeten Krystalle enthalten weniger Brom als das ursprüngliche Bromür, sie lösen sich vollständig in einer grösseren Menge Wasser, und wenn man die Lösung mit Silberoxyd behandelt, um die freigewordene Bromwasserstoffsäure zu binden, so liefert das Filtrat einen neutralen Körper, welcher in kleinen rhombischen Tafeln krystallisirt. Die Analyse dieser Krystalle entspricht der Zusammensetzung C_2H_4SO."

Die Bromverbindung mit dem Aethylensulfür zeige keine Analogie mit dem Körper $C_2H_4SCl_2$, welchen Guthrie durch die Ein-

wirkung von Chlorschwefel auf Aethylen erhalten hat. Verf. hat zur Vergleichung der Eigenschaften den Schwefelaldehyd von Weidenbusch nach dessen Methode dargestellt. Er schlägt dafür den Namen Aethylidensulfür vor. Lässt man diesen Körper vom geschmolzenen Zustand erkalten, so bleibt die Temperatur einen Augenblick bei 95° stationär, indem sich krystallinische Blättchen absetzen. Vollständiges Erstarren findet erst bei 70° statt. Das Aethylidensulfür beginnt bei 205° zu destilliren, aber der Siedepunkt steigt bis auf 260°, wobei sich die Verbindung theilweise zersetzt. Aus Schwefelkohlenstoff scheidet sie sich in sehr feinen Nadeln aus. Die von Friedel ausgeführte Messung der Krystalle zeigte einen Unterschied in der Form von denen des Aethylensulfürs.

D. Perrins. Ueber Bebeerin.

(Der chemic. soc. in London mitgetheilt am 19. Juni 1862.)

Verf. hat sich überzeugt, dass das Bebeerin im Pflanzenreich ziemlich verbreitet vorkommt, er fand es in Pflanzen ganz verschiedener Familien. Aus den Resultaten vieler Analysen leitet er die Zusammensetzung

$$C_{40}H_{17}NO_8$$

ab. Er stellte verschiedene Salze und Doppelsalze dar und fand für die folgenden die beigesetzte Zusammensetzung:

Salzsaures Salz $C_{40}H_{17}NO_8,HCl$

Platindoppelsalz $C_{40}H_{17}NO_8HCl,PtCl_2$

Golddoppelsalz $C_{40}H_{17}NO_8,HCl,AuCl_3$

Unterschwefligsaures Bebeerinsilber $\left.\begin{matrix}C_{40}H_{17}NO_6HS_2O_3\\AgS_2O_3\end{matrix}\right\}$

Durch Einwirkung von Jod auf Bebeerin erhielt er folgendes Substitutionsproduct:

$$C_{40}H_{16}NO_8I_3=C_{40}(H_{15}I_2)NO_8,HJ,$$

welches in seinen optischen Eigenschaften viel Aehnlichkeit hat mit dem entsprechenden Jodchininsalz.

Grev. Williams. Ueber Kohlenwasserstoffe als Producte der trockenen Destillation der Bogheadkohle.

(Mitgetheilt chem. soc. London 19. Juni 1862.)

Verf. erhitzte die Kohlenwasserstoffe aus der Bogheadkohle nach Berthelots Methode mit Jodwassestoff in zugeschmolzenen Gefässen. Er erhielt so eine Mischung verschiedener Jodüre, deren Quantität aber zu klein war, um sie von einander trennen zu können. Sie wurden deshalb mit Ammoniak in Amine übergeführt. Das erhaltene Product lieferte eine Reihe von Platindoppelsalzen, welche dem Amylamin, Oenanthylamin, (Heptylamin), Caprylamin, (Octylamin) und Pelargylamin (Nonylamin) entsprechen. Williams glaubt hiernach annehmen zu müssen, dass in dem Destillat der Bogheadkohle Amylen, Heptylen, Octylen und Nonylen enthalten seien. In einer früheren Mittheilung[1]) suchte er nachzuweisen, dass die früher von ihm beschriebenen Kohlenwasserstoffe Alkoholradicale seien.

Als er aber gefunden hatte, dass das Propyl, (C_6H_{14}), dessen Siedepunkt bei 68° liege das erste bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Alkoholradical ist, so schloss er daraus, dass eine bei niederer Temperatur flüchtige Flüssigkeit von der Zusammensetzung C_nH_{2n+2} kein Alkoholradical (Methyl oder Aethyl) sein könne. Er erhielt aber einen solchen Kohlenwasserstoff, der zwischen 30° und 40° siedete, der nach der Dampfdichte-Bestimmung = 2,6 die Zusammensetzung C_5H_{12} (berechnete Dampfdichte 2,5) haben muss. Er hält hiernach diese Flüssigkeit für Amylhydrür und glaubt weiter schliessen zu dürfen, dass auch die übrigen indifferenten Kohlenwasserstoffe, welche er früher für Alkoholradicale gehalten hatte Hydrüre, d. h. Homologe vom Sumpfgas seien. (Diese Annahme scheint in der unten folgenden Abhandlung von Pelouze und Cahours ihre Bestätigung zu erhalten.)

1) Journ. chem. soc. Lond. XV. 130 (April 1862).

J. Pelouze u. *A. Cahours.* **Untersuchungen über das Caproylhydrür und seine Derivate.**

Compt. rend. LIV, 1241 (23. Juni).

In gewissen Theilen von America tritt aus dem Boden eine naphtaähnliche sehr flüchtige Flüssigkeit zu Tage, welche man mit Vortheil als Lösungsmittel oder als Beleuchtungsmaterial anwenden kann. Das reiche Vorkommen dieser nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden Flüssigkeit, wie ganz besonders ihr niedriger Siedepunkt, der eine einfache Zusammensetzung vermuthen liess, veranlasste die Verf. zu einem genaueren Studium derselben.

Der grösste Theil dieses natürlichen Oeles siedet bei 68° und stellt eine farblose sehr dünnflüssige Flüssigkeit von ätherischem Geruche dar, welche ein spec. Gew. von 0,699 besitzt. Die Dampfdichte von 3,05 und die Analyse führten zu der Zusammensetzung

$$C_{12}H_{14} = 4 \text{ Vol.}$$

Diese Verbindung stellt das sechste Glied der Reihe der Kohlenwasserstoffe dar, in welcher das Sumpfgas das erste ist. Sie ist unlöslich in Wasser, löst sich aber reichlich in Alkohol, Aether, Holzgeist, Benzol und verschiedenen zusammengesetzten Aethern.

Sie löst selber in reichlicher Menge selbst in der Kälte, Schmalz, Aethal, Stearin, Margarin, Paraffin, fette Oele und die Säuren, welche von ihrer Verseifung herrühren. Ferner löst sie leicht Nitrobenzol und Phenylalkohol. In der Wärme bewirkt sie auch die Lösung von Anilin, aber beim Erkalten findet wieder eine vollständige Ausscheidung desselben statt. Durch brennende Körper entzündet sie sich und brennt mit stark leuchtender Flamme.

Nordhäuser Schwefelsäure, Phosphorsäureanhydrid und selbst rauchende Salpetersäure üben keine bemerkbare Wirkung auf diesen Körper aus, er verhält sich also in dieser Beziehung wie das nächst niedere Homologe $C_{10}H_{12}$.

Die Verf. nennen den beschriebenen Körper Hexylhydrür oder *hydrüre de caproylène*[1]).

---

1) Der Ausdruck Caproylen ist auch in der Ueberschrift gebraucht, wir haben dafür Caproylhydrür gesetzt, da doch der Name Caproylen der Verbindung $C_{12}H_{12}$ zukommt. Die Red.

Mit Chlor behandelt tauscht das Caproylhydrür seinen Wasserstoff nach und nach gegen Chlor aus. Die Verbindungen, welche die Verf. gewonnen haben, sind folgende:

$$C_{12}H_{13}Cl$$
$$C_{12}H_{12}Cl_2$$
$$C_{12}H_{11}Cl_3$$
$$C_{12}H_{10}Cl_4$$
$$C_{12}H_8Cl_6.$$

Das erste Glied dieser Reihe zeigt die Zusammensetzung des Caproylchlorürs und die Verf. haben sich überzeugt, dass dieser Körper ein ganz analoges Verhalten zeigt wie das Aethylchlorür.

Bei der Behandlung desselben mit einer alkoholischen Lösung von einfach Schwefelkalium in verschlossenen Gefässen schied sich eine bedeutende Menge Chlorkalium aus, und nachdem der Alkohol auf dem Wasserbad abdestillirt ist, bleibt ein Rückstand, welcher nach dem Waschen mit Wasser, Trocknen über Chlorcalcium und Rectification eine farblose Flüssigkeit von üblem Mercaptan ähnlichem Geruch darstellt.

Diese bei 230° siedende Flüssigkeit ergab bei der Analyse die Zusammensetzung

$$C_{12}H_{13}S.$$

Wendet man statt des Schwefelkaliums Schwefelwasserstoffschwefelkalium an, so erhält man eine zwischen 145° und 148° siedende Flüssigkeit von einem sehr stark an den des Mercaptans erinnernden Geruch.

Die Analyse dieser Verbindung führte zu der Zusammensetzung:

$$C_{12}H_{14}S_2 = C_{12}H_{13}S,HS.$$

Aehnlich wie das Mercaptan erwärmt sich diese Flüssigkeit beim Zusammenbringen mit Quecksilberoxyd bedeutend, damit eine klebrige Masse von höchst unangenehmem Geruch erzeugend.

Mit den Alkalimetallen liefert sie weisse krystallinische Producte ähnlich den Mercaptiden.

Salpetersäure, selbst verdünnte wirkt beim schwachen Erwärmen heftig auf die Verbindung ein, es entwickeln sich braune Dämpfe und es scheidet sich ein röthlicher ölartiger Körper ab, welcher bei fortgesetztem Kochen allmälig verschwindet und beim Abdampfen der

Flüssigkeit auf dem Wasserbad erhält man eine syrupförmige Säure welche mit Baryt ein krystallisirbares Salz bildet.

Schliesst man eine Mischung von Cyankalium und Caproylchlorür in ein Rohr ein und erhitzt einige Stunden im Wasserbad, so erhält man unter Abscheidung von Chlorkalium eine bräunliche Flüssigkeit, welche bei der Rectification auf dem Wasserbad einen gleichgefärbten Rückstand hinterlässt. Behandelt man diesen mit Wasser, so scheidet sich auf der Oberfläche ein braunes Oel ab, welches durch Destillation entfärbt werden kann. Die so erhaltene Flüssigkeit zeigt den charakteristischen Geruch der Cyanalkyle und enthält Stickstoff. Eine Elementaranalyse wurde nicht ausgeführt, weil die Verf. den Körper nicht für vollkommen rein hielten.

Beim Behandeln mit Kalilauge entwickelte sich daraus Ammoniak, und das gebildete Kalisalz gab beim Uebergiessen mit Mineralsäuren eine ölförmige Säure aus.

Die Reaction des Broms auf das Caproylhydrür verlauft in anderer Weise wie die des Chlors. Auf 1 Mol. des Hydrürs wirken zwei Mol. Brom derart ein, dass sich eine Flüssigkeit von der Zusammensetzung

$$C_{12}H_{12}Br_2$$

und 2 Mol. BrH bilden.

Diese Flüssigkeit zeigte eine gelbe bis schwach bräunliche Farbe, ein höheres spec. Gew. als das Wasser und siedete zwischen 210° und 212°.

Das Caproyljodür ($C_{12}H_{13}J$) (wie dargestellt, ist nicht angegeben) ist ein farbloses, dünn flüssiges Liquidum, welches an der Luft sehr rasch braun wird und einen Geruch ähnlich wie Amyljodür besitzt. Die Verf. fanden seinen Siedepunkt zwischen 172° und 175° liegend[1]).

Durch Einwirkung von essigsaurem Silber auf Caproyljodür erhielten die Verf. eine gegen 145° siedende Flüssigkeit; deren Analyse zu der Zusammensetzung:

1) Ich habe mit Wanklyn den Siedepunkt des aus Mannit dargestellten Caproyljodürs unter 170° beobachtet.



$$C_{16}H_{16}O_4 = \left.\begin{matrix} C_{12}H_{13} \\ C_4H_3O_2 \end{matrix}\right\} O_2$$

führte.

Durch Kochen mit concentrirter Kalilauge ging mit den Wasserdämpfen eine farblose Flüssigkeit über, welche bei 150° siedete, und deren Geruch an den des Amylalkohols erinnerte.[1])

Durch Einwirkung von Ammoniak auf Caproylchlorür erhielten die Verf. eine flüssige Base von gleichzeitig aromatischem und ammoniakalischem Geruch und ätzendem brennendem Geschmack.

In Wasser zeigte sie sich ziemlich leicht löslich, Kali schied sie aus der Lösung wieder ab. Sie siedete zwischen 124° und 128°. Die Analyse führte zur Annahme der Zusammensetzung:

$$C_{12}H_{15}N = N \left\{\begin{matrix} C_{12}H_{13} \\ H \\ H \end{matrix}\right.$$

Beim Zusammenbringen mit Säuren entwickelt sie Wärme und liefert leicht krystallisirbare Salze. Die Verf. haben das Chlorwasserstoffsalz, welches durch langsame Verdunstung der alkoholischen Lösung in farblosen Blättchen krystallisirt, untersucht und der Formel:

$$C_{12}H_{15}N,HCl$$

entsprechend zusammengesetzt gefunden. Auch das Platinchloriddoppelsalz wurde untersucht und war der Formel

$$C_{12}H_{15}N,HCl,PtCl_2$$

entsprechend zusammengesetzt.

Bei der Reaction von Ammoniak auf das Caproylchlorür bildete sich noch eine zweite Base, welche zwischen 190° und 195° siedete und einen weniger ammoniakalischen Geruch besitzt.

Die Analyse der freien Base und des Platindoppelsalzes führten zu folgenden Formeln für die Zusammensetzung:

$$C_{24}H_{27}N \text{ und } C_{24}H_{27}N,HCl,PtCl_2.$$

Die Verf. nennen diese Base *Dicaproyliak* (Dicaproylamin) und schreiben sie in der typischen Formel:

---

1) Der Geruch unseres Alkohols hat keine Aehnlichkeit mit dem des Amylalkohols.

$$\left.\begin{matrix} C_{12}H_{13} \\ C_{12}H_{13} \\ H \end{matrix}\right\} N$$

Sie liessen auf Caproyliak (Caproylamin) Jodmethyl und Aethyl einwirken und erhielten so gemischte Amine.

Dr. R. Otto. Ueber einige Derivate der Benzoësäure und Hippursäure.

Ann. Chem. Pharm. CXXII, 129.

Verf. hat durch Einwirkung eines Gemisches von chlorsaurem Kalium und Salzsäure auf Hippursäure in zerstreutem Tageslicht Mono- und Bichlorhippursäure erhalten [1]). Eine tiefere Chlorirung fand unter diesen Bedingungen nicht statt.

Durch Auskochen mit heissem Wasser, welches die Monochlorhippursäure weit leichter löst als die Bichlorverbindung oder durch wiederholtes Umkrystallisiren der Calciumsalze gelang es die beiden Chlorproducte von einander zu scheiden.

Monochlorhippursäure krystallisirt nicht, sie stellt eine bei gewöhnlicher Temperatur zähe, schwach gelblich gefärbte, geruchlose Masse dar, die Lackmus röthet, in wenig Wasser bei Siedhitze zu einem dünnflüssigen Oele schmilzt, in grösserer Menge kochendem Wasser sich löst und beim Erkalten als milchige Trübung sich ausscheidet. In kaltem Wasser ist sie so gut wie unlöslich, mit Alkohol und Aether kann sie in jedem Verhältniss gemischt und durch Wasser wieder abgeschieden werden. Aus ihren Salzen wird sie durch Säuren ölförmig gefällt.

---

1) Bei Anwendung von 100 Grm. Hippursäure, 900 Grm. Salzsäure, 280 Grm. chlorsaurem Kalium und rascher Leitung der Operation wurde einmal fast reine Monochlorhippursäure erhalten. Bei langsamem Gang der Operation, aber stärkerer Erwärmung lieferte ein Gemisch von 300 Grm. Hippursäure 1800 Grm. Salzsäure, 480 Grm. Kaliumsalz fast reine Bichlorhippursäure. Ein drittesmal erhielt Verf. bei Beobachtung derselben Verhältnisse ein Product, dessen Chlorgehalt in der Mitte lag.



Beim Kochen mit Wasser wird sie nicht verändert, Salpetersäure löst sie auf, Wasser scheidet sie unverändert wieder aus. Kochende concentrirte Alkalilauge zersetzt sie unter Bräunung und Abscheidung dunkelgefärbter, harziger und humusartiger Producte.

Auf Platinblech erhitzt, verbrennt sie mit stark russender Flamme unter Ausstossung saurer, widrig riechender Dämpfe und Hinterlassung von viel leicht verbrennlicher Kohle.

Die Resultate der Analyse stimmen mit der Formel

$$C_9H_8ClNO_3.$$

Verf. hat Natrium-, Kalium-, Calcium-, Silber- und Bleisalz dargestellt. Natrium-, Calcium- und Bleisalz wurden untersucht.

Bichlorhippursäure, $C_9H_7Cl_2NO_3$, gleicht in ihren wesentlichen Eigenschaften sehr der vorigen. Bei längerem Stehen an der Luft oder in Wasser geht sie aber nach und nach in eine weiche, körnig krystallinische Masse über. Die Krystalle zerfliessen wieder bei gelindem Erwärmen. Bei gewöhnlicher Temperatur geruchlos, zeigt sie bei 60° einen dem Terpentinharz nicht unähnlichen Geruch.

Kaltes Wasser löst sie kaum, kochendes in weit geringerer Menge als die Monochlorhippursäure. Im Uebrigen verhält sie sich dieser gleich.

Verf. konnte durch Behandlung derselben mit Natriumamalgam keine chlorfreie Hippursäure bekommen.

Dargestellt wurden Natrium-, Kalium-, Calcium-, Baryum- und Bleisalz und der Aethyläther. Dieser kann nicht unzersetzt destillirt werden [1]).

---

1) Verf. hat ein Calciumsalz analysirt, dessen Zusammensetzung der Formel $C_{18}H_{13}Ca_2Cl_3N_2O_6$ entsprach, er hält dasselbe nicht für ein Gemenge, sondern für eine chemische Verbindung. Wie er sich dieselbe denkt, sagt er nicht. Dieses Salz wird wahrscheinlich ein Doppelsalz sein von der Zusammensetzung:

$$\left.\begin{matrix} C_9H_7ClNO_3 \\ C_9H_6Cl_2NO_3 \end{matrix}\right\} Ca$$

$Ca = 40$ als 2affines Metall angenommen. Dass zwei aufeinander folgende Fällungen mit Silbersalz aus der Lösung dieses Kalksalzes gleiche Zusammensetzung hatten, lässt sich aus der gleichen Unlöslichkeit der Silbersalze der beiden Säuren erklären.

Einwirkung von Salzsäure auf Chlorhippursäure.

Bei längerem 2 bis 4 Stunden fortgesetztem Kochen der Chlorhippursäure mit hinreichender Salzsäure findet eine Zerlegung statt wie bei der Hippursäure; es bildet sich Glycin und Chlorbenzoësäure. Verf. erhielt aus einem Gemisch von Mono- und Bichlorhippursäure eine Säure, welche in der Mitte stand zwischen Mono- und Bichlorbenzoësäure. Beide wurden durch Umkrystallisiren oder durch partielle Fällung mit Bleizucker von einander getrennt.

Monochlorbenzoësäure, $C_7H_5ClO_2$, konnte leicht in schneeweissen Nadeln erhalten werden, während die aus Sulfobenzoylchlorid erzeugte Säure niemals in deutlichen Krystallen dargestellt werden konnte.

Sie ist in kaltem Wasser wenig löslich, in heissem schmilzt sie vor der Lösung zu einem klaren gelblichen Oele, löst sich dann auf, scheidet sich beim Erkalten erst als milchige Trübung und hierauf in Form einer lockern schneeweissen Krystallmasse aus. Sie sublimirt unzersetzt in dünnen irisirenden Blättchen, ähnlich wie Benzoësäure. Beim Kochen mit Wasser verflüchtigt sie sich mit den Dämpfen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 127° bis 128°.

Mit Eisenchlorid liefert sie einen gelblichen Niederschlag, mit Kalilauge gekocht bleibt sie unverändert, mit Kalihydrat geschmolzen geht sie in Salicylsäure über, wie die violette Färbung mit Eisenchlorid zeigte.

In Alkohol und Aether, besonders in letzterem ist sie sehr leicht löslich.

Verf. hat das Baryumsalz untersucht und darin 2 Mol. Krystallwasser gefunden nach der Formel

$$C_7H_4BaClO_2 + 2H_2O.$$

Nitromonochlorbenzoësäure erhielt der Verf. durch Auflösen der Monochlorbenzoësäure in rauchender Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. in kleinen weissen Nadeln. Das Silbersalz zeigte die Zusammensetzung $C_7H_3AgCl(NO_2)O_2$.

Bichlorbenzoësäure, $C_7H_4Cl_2O_2$, gleicht in ihren Eigenschaften der einfach gechlorten Säure. In kochendem Wasser ist sie in geringerer Menge löslich als diese, schmilzt bei 196°,5—197°. Beim

Kochen mit Alkalien giebt sie kein Chlor ab; beim Schmelzen mit Kalihydrat bildet sie ebenfalls Salicylsäure. Sie löst sich leicht in rauchender Salpetersäure von 1,5 spec. Gew.; aber weder längeres Stehen noch Wasserzusatz bewirkt die Abscheidung einer Nitroverbindung. Bei annäherndem Neutralisiren mit Kalihydrat fällt ein gelbliches Oel nieder, das auch bei längerem Stehen nicht krystallinisch erstarrt. Von Salzen wurden untersucht Baryum-, Calcium- und Silbersalz.

Benzoesäure. Durch Behandeln der Chlorbenzoesäuren mit Natriumamalgam nach Kolbe's Vorschrift wurde eine Säure erhalten von der Zusammensetzung der Benzoesäure, welche sich aber der Salylsäure von Kolbe und Lautemann gleich verhält. Der Schmelzpunkt wurde bei 114°—115° gefunden. Zur weiteren Constatirung der Eigenthümlichkeit dieser Säure wurde das Calcium- und Silbersalz untersucht. Das lufttrockene Calciumsalz hatte die Zusammensetzung $C_7H_5CaO_2 + 3aq.$ und verlor bei 100° sein Wasser. Es ist bei Weitem leichter löslich als das eigentliche benzoesaure Calcium. Das Silbersalz zeigte die Zusammensetzung $C_7H_5AgO_2 + 3H_2O$, auch wenn ein Ueberschuss von kohlensaurem Silberoxyd in der Siedhitze eingewirkt hatte. Nach der Sublimation der Säure bildet sie mit Kalk ein dem gewöhnlichen benzoesauren Calcium vollkommen gleich krystallisirtes Salz, während die Krystallform der Säure und ihre Löslichkeit in Wasser nicht verändert wurde. Die nach der Methode von Peter Griess aus der Amidobenzoesäure dargestellte Benzoesäure lieferte dem Verf. nach wiederholter Sublimation stets ein in undeutlichen Körnern und Rinden anschiessendes Calciumsalz. Durch Behandeln der Chlorbenzoesäure, aus gewöhnlicher Benzoesäure mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure dargestellt, mit Natriumamalgam wurde eine chlorfreie Säure erhalten, welche mit der aus gechlorter Hippursäure gebildeten, in ihren Eigenschaften übereinstimmt. Verf. untersuchte ferner

Die Benzoesäure aus Bittermandelöl, welche man bei der Darstellung des Benzylalkohols als Nebenproduct erhält, und fand, dass sie sich in einigen Punkten von der gewöhnlichen Harnbenzoesäure unterscheidet.

Bestimmung der Löslichkeit obiger Säuren und einiger ihrer Salze in Wasser.

Temperatur 12° C.

Benzoësaures Calcium.

a. *Die Säure durch Kochen von Hippursäure mit Salzsäure.*

26,1650 Grm. Lösung gaben 0,3135 Grm. $CCa_2\Theta_3$, entsprechend 0,8840 Grm. $C_7H_5Ca\Theta_2$.

1 Theil Salz in 28,6 Theilen Wasser von 12° C. löslich.

b. *Die Säure aus Bittermandelöl.*

33,7440 Grm. Lösung gaben 0,3090 Grm. $CCa_2\Theta_3$, entsprechend 0,8714 $C_7H_5Ca\Theta_2$.

1 Theil Salz in 37,7 Theilen Wasser von 12° C. löslich.

c. *Die Säure aus Chlorhippursäure.*

1,5765 Grm. Lösung gaben 0,0405 Grm. $CCa_2\Theta_3$, entsprechend 0,1142 Grm. $C_7H_5Ca\Theta_2$.

1 Theil Salz in 12,8 Theilen Wasser von 12° C. löslich.

d. *Dieselbe Säure sublimirt.*

11,3830 Grm. Lösung gaben 0,0880 Grm. $CCa_2\Theta_3$, entsprechend 0,2481 Grm. $C_7H_5Ca\Theta_2$.

1 Theil Salz in 44,9 Theilen Wasser von 12° C. löslich.

e. *Die Säure aus der aus gewöhnlicher Benzoësäure dargestellten Chlorbenzoësäure.*

10,8355 Grm. Lösung gaben 0,2490 Grm. $CCa_2\Theta_3$, entsprechend 0,7022 Grm. $C_7H_5Ca\Theta_2$.

1 Theil Salz in 14,4 Theilen Wasser von 12° C. löslich.

Benzoësaures Kalium.

a. *Säure aus Harn.*

8,7480 Grm. Lösung enthalten 0,3175 Grm. trockenes Salz.

1 Theil Salz in 26,5 Theilen Wasser von 12° C. löslich.

b. *Säure aus Bittermandelöl.*

1,5968 Grm. Lösung enthalten 0,6168 Grm. trockenes Salz.

1 Theil Salz in 1,5 Theilen Wasser von 12° C. löslich.

Die Löslichkeit der Säuren wurde nach dem von Kolbe und Lautemann angegebenen Verfahren (Ann. Chem. Pharm. CXV, 183) bei 0° bestimmt.



Die zur Neutralisation benutzte Natronlauge war so stark, dass
1 CC. = 0,05185 Grm. Benzoësäure,
1 CC. = 0,04016 Grm. Monochlorbenzoësäure,
1 CC. = 0,03311 Grm. Bichlorbenzoësäure.

I. Benzoësäure aus Harn.

40 CC. Lösung brauchten zur Neutralisation (als Mittel aus drei Versuchen) 1,97 CC. Natronlauge.
1 Theil Säure löslich in 392,1 Theilen Wasser bei 0°.

II. Benzoësäure aus Bittermandelöl.

95 CC. Lösung gebrauchten zur Neutralisation 5,55 CC. Natronlauge.
1 Theil Säure löslich in 331 Theilen Wasser bei 0°.

III. Bichlorbenzoësäure aus Hippursäure.

100 CC. Lösung gebrauchten zu ihrer Neutralisation 2,60 CC. Natronlauge.
1 Theil Säure löslich in 1162,8 Theilen Wasser bei 0°.

IV. Chlorbenzoësäure aus Hippursäure.

60 CC. Lösung gebrauchten 1,55 CC. Natronlauge zu ihrer Neutralisation.
1 Theil Säure löslich in 964,6 Theilen Wasser bei 0°.

V. Benzoësäure hieraus.

40 CC. gebrauchten (als Mittel von drei Versuchen) 3,13 CC. Natronlauge zu ihrer Neutralisation.
1 Theil Säure löslich in 246,6 Theilen Wasser bei 0°.

VI. Dieselbe Säure sublimirt.

40 CC. Lösung gebrauchten zu ihrer Neutralisation 3,10 CC. Natronlauge.
1 Theil Säure löslich in 248,4 Theilen Wasser bei 0°.

VII. Benzoësäure aus Benzalanin.

49 CC. Lösung gebrauchten 3,6 CC. Natronlauge zu ihrer Neutralisation.
1 Theil Säure löslich in 263,5 Theilen Wasser bei 0°.

VIII. Chlorbenzoësäure durch Behandeln von gewöhnlicher Benzoësäure mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium.

100 CC. Lösung gebrauchten zur Neutralisation 2,92 CC. Natronlauge.
1 Theil Säure löslich in 854,7 Theilen Wasser bei 0°.

IX. Benzoësäure hieraus.

100 CC. wurden neutralisirt durch 15,6 CC. Lauge.
1 Theil Säure löslich in 123,7 Theilen Wasser bei 0°.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Chlorhippursäure.

Beim Behandeln der Chlorhippursäure mit salpetriger Säure erhielt der Verf. unter Entwicklung von Stickgas Chlorbenzoesäure und Chlorbenzoglycolsäure. Die letztere bildet im Vacuum neben Schwefelsäure verdampft eine wachsweiche krystallinische Masse, welche schon bei gelindem Erwärmen zu einem dünnflüssigen Oele zerfliesst, in Aether und Alkohol in jedem Verhältniss löslich ist und durch Wasser wieder gefällt wird. Durch kochende Alkalien wird sie in Chlorbenzoesäure und Glycolsäure zerlegt; ihre ammoniakalische Lösung liefert mit Silbernitrat und Bleizucker schwere weisse Niederschläge. Schliesslich bemerkt der Verf., dass es ihm gelungen sei, durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Chlorbenzoesäure die Sulfochlorbenzoesäure darzustellen, mit deren ausführlicher Untersuchung er noch beschäftigt sei.

Dr. C. Finck. Ueber die Zersetzung der Brenztraubensäure durch Barythydrat.

Ann. Chem. Pharm. CXXII, 182.

Das braun gefärbte Destillat von der trocknen Destillation der Weinsäure wurde rectificirt und die zwischen 130° und 160° übergehende Fraction, ein Gemenge von Essigsäure und Brenztraubensäure mit überschüssigem Barythydrat versetzt. Es entstand ein gelblich gefärbter Niederschlag, löslich in Brenztraubensäure, Essigsäure, sowie in Salz- und Salpetersäure. Dieser Niederschlag ist

der Analyse zufolge basisch brenztraubensaurer Baryt. Seine Zusammensetzung drückt der Verf. durch die Formel $C_{18}H_9Ba_3O_{18}+BaOHO$ aus.

Durch 6 bis 10stündiges Kochen dieses Niederschlags mit überschüssigem Barythydrat und Wasser bildeten sich ausser Oxalsäure noch zwei neue Säuren. Die erstere war als unlösliches Baryumsalz abgeschieden, die beiden andern befanden sich als lösliche Baryumsalze in der überstehenden Flüssigkeit. Durch Zersetzen derselben mit Schwefelsäure und Abdampfen der entstandenen sauren Lösung wurde ein Syrup erhalten, in welchem sich nach einiger Zeit Krystalle absetzten. Die letzteren, eine der beiden neuen Säuren wurden mehrmals in Barytsalz verwandelt und mit Chlorwasserstoff wieder ausgeschieden. Gereinigt stellten sie ein krystallinisches Pulver dar, das in kaltem und heissem Wasser nur wenig, in Aether und Alkohol reichlich sich auflöst und bei freiwilligem Verdunsten des Lösungsmittels in sternförmigen Krystallen anschiesst. Zwischen zwei Uhrgläsern erhitzt, schmilzt diese Säure und sublimirt unzersetzt in Blättchen ähnlich wie Benzoesäure. Schmelzpunkt 287°, Erstarrungspunkt 285° (uncorrigirt).

In concentr. Salpetersäure beim Kochen unverändert löslich, beim Erkalten sich wieder abscheidend löst sie sich ebenso ohne Schwärzung in concentrirter Schwefelsäure und wird daraus durch Wasser wieder abgeschieden.

Die Resultate der Analyse entsprechen der Zusammensetzung:

$$C_{18}H_8O_8.$$

Verf. giebt ihr den Namen *Uvitinsäure*.

Verf. hat mehrere Salze dieser Säure dargestellt, so das Kali-, Natron-, Ammoniak-, Baryt-, Kalk- und Silbersalz. Die drei ersteren sind im Wasser leicht löslich und krystallisirbar.

Zink-, Oxyduleisen-, Nickel-, Cobaltsalzlösung veränderte die Lösung des Ammoniaksalzes nicht. Eisenchlorid erzeugte einen starken rothgelben, Bleizucker und Sublimat brachten einen weissen Niederschlag hervor.

Krystallinische Niederschläge entstanden durch Kupfervitriol und Silbernitrat. Das Silbersalz zeigte die Zusammensetzung

$$C_{18}H_6Ag_2O_8.$$

Der Verf. schliesst daraus, dass die Uvitinsäure zweibasisch sei.

Der über den Uvitinsäurekrystallen stehende Syrup enthielt die zweite neue Säure, welche Verf. *Uvitonsäure* nennt. Es scheint ihm nicht gelungen zu sein, sie vollkommen rein darzustellen. Die verschiedenen Salze, welche er aus dem Syrup, der wahrscheinlich ein Gemenge ist, dargestellt und analysirt hat, sind amorphe Niederschläge, deren Zusammensetzung nicht mit Sicherheit auf die wahre Zusammensetzung und Basicität der Säure zu schliessen erlaubt. Wir verweisen in dieser Beziehung auf die Originalabhandlung. Trotz dieser Unvollständigkeit stellt der Verf. eine Formel für die Uvitonsäure auf, in der er annimmt, dass die erhaltenen Salze basische Salze waren. Die Formel des Verf. für die Zusammensetzung der Uvitonsäure ist die folgende:

$$C_{18}H_{12}O_{14}.$$

Beim Kochen des Syrups mit Salpetersäure wird Oxalsäure und Uvitinsäure gebildet und ausser diesen, wie Verf. meint, eine weitere neue Säure, die er nicht untersuchte und auch nicht weiter zu studiren die Absicht hat.

A. Lamy. Ueber das Thallium, ein neues Metall.

Compt, rend. LIV, 1255.

Bei der spectralanalytischen Prüfung von Selen, das aus dem Kammerschlamm gewonnen war, der sich bei der Fabrikation der Schwefelsäure durch Verbrennen der Pyrite bildet, fand Verf. eine wohlbestimmte grüne Linie, die keiner ihm bisher bekannten Substanzen angehören konnte. Es war ihm unbekannt geblieben, dass bereits Crookes unter ähnlichen Verhältnissen dieselbe Linie bemerkt und sie einem neuen Elemente zugetheilt hatte, das er *Thallium*, von *θαλλός* oder *thallus*, nannte. Dieser hatte es für ein der Schwefelgruppe zugehöriges Metalloïd gehalten, es war ihm jedoch nicht gelungen, dasselbe zu isoliren und seine wirkliche Natur zu studiren.

Verf. hat den neuen Körper nun aus dem Selen, das aus dem Schlamm der Bleikammern ausgezogen war, zu isoliren gesucht und



ist, indem er das Auftreten der grünen Linie besonders verfolgte, zu vollkommen bestimmten krystallisirten Verbindungen gelangt, aus denen er das Thallium, zuerst durch den electrischen Strom, auszuscheiden vermocht hat.

„*Eigenschaften des Thalliums.* Das Thallium zeigt alle Eigenschaften eines wirklichen Metalls und bietet in seinem physikalischen Verhalten die meiste Aehnlichkeit mit dem Blei. Etwas weniger weiss als Silber, zeigt es auf frischem Schnitte einen lebhaften Metallglanz. Reibt man es mit einem harten Körper, so erscheint es gelblich, doch muss dies von einer Oxydation herrühren, da das durch einen electrischen Strom aus der wässrigen Lösung niedergeschlagene, wie das im Wasserstoffstrom geschmolzene Metall weiss mit einer graubläulichen Nuance ist, ähnlich wie das Aluminium.

Das Thallium ist sehr weich, sehr hämmerbar, es kann mit dem Nagel geritzt und leicht mit dem Messer geschnitten werden. Auf Papier erzeugt es einen gelben Strich. Sein spec. Gewicht 11,9 ist etwas höher als das des Bleis; es schmilzt bei 290°, verflüchtigt sich in der Rothglühhitze. Endlich noch hat das Thallium ein grosses Bestreben zu krystallisiren, denn die durch Schmelzen erhaltenen Stäbchen lassen beim Biegen das Zinngeschrei hören. Seine wichtigste physikalische Eigenschaft ist die, welche auch seine Entdeckung herbeigeführt hat: seine Fähigkeit, der nicht leuchtenden Gasflamme eine intensiv grüne Farbe zu ertheilen und in dem Spectrum derselben eine einzige grüne Linie hervorzubringen, die eben so frei dasteht und bestimmt auftritt, als die gelbe Linie des Natriums oder die rothe des Lithiums. Sie erscheint auf der Mikrometerscale des Spectroscops des Verf. auf dem Theilstrich 120,5, wenn sich die des Natriums auf 100 befindet. Die allergeringste Menge von Thallium oder eines seiner Salze ruft die grüne Linie in einem solchen Glanze hervor, dass sie weiss zu sein scheint. (?) $^1/_{50000000}$ Gramm kann nach der Schätzung des Verf. noch erkannt werden.

Das Thallium läuft rasch an der Luft an, indem es sich mit einem dünnen Oxydhäutchen überzieht, das das übrige Metall vor Veränderung schützt. Dieses Oxyd ist löslich, deutlich alkalisch und besitzt einen dem Kali analogen Geruch und Geschmack.

Hierdurch, wie durch sein optisches Verhalten nähert sich das Thallium den Alkalimetallen.

Durch Chlor wird das Thallium bei gewöhnlicher Temperatur langsam angegriffen, rasch bei einer über 200° gelegenen Temperatur. Es schmilzt dann, kommt durch die Einwirkung des Gases zur Weissgluth und bildet eine gelbe Flüssigkeit, die beim Erkalten eine etwas heller gefärbte Masse darstellt.

Mit Jod, Brom, Schwefel, Phosphor bildet das Thallium ebenfalls Verbindungen.

Frisch dargestellt behält das Thallium in Wasser seinen Metallglanz. Es scheint diese Flüssigkeit bei der Siedetemperatur nicht zu zersetzen, mit Hülfe einer Säure aber tritt unter Wasserstoffentwicklung Zerlegung ein.

Schwefelsäure und Salpetersäure greifen das Thallium am leichtesten an, besonders beim Erwärmen. Salzsäure, selbst kochende, löst es nur sehr schwierig. Es bildet sich hierdurch das Sulfat und Nitrat, beide weisse lösliche Salze, die mit Leichtigkeit krystallisiren und ein wenig lösliches Chlorür, das eben so wie jene leicht krystallisirt.

Das durch directe Einwirkung des Chlors oder durch Königswasser dargestellte Chlorür scheidet sich aus der wässrigen Lösung als prächtige gelbe Blättchen aus, die dem rhomboëdrischen System anzugehören scheinen.

Zink scheidet aus der Lösung des Sulfats und des Nitrats das Thallium als glänzende krystallinische Blättchen aus.

Salzsäure und lösliche Chlormetalle geben mit diesen Lösungen einen weissen Niederschlag von Thalliumchlorür, der dem Chlorsilber gleicht, aber etwas löslich in Wasser ist, dagegen sehr wenig löslich in Ammoniak und am Lichte unveränderlich.

Schwefelwasserstoff ist auf reine neutrale oder saure Lösungen ohne Einwirkung, in alkalischen dagegen erzeugt er einen voluminösen schwarzen Niederschlag von Thalliumsulfür, der sich leicht am Boden des Gefässes sammelt und in einem Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich ist.

Kali, Natron und Ammoniak fällen kein Thalliumoxyd aus seiner Verbindung mit Schwefelsäure und Salpetersäure.

Vorkommen und Darstellung. Das Thallium kann nicht als in der Natur sehr selten angesehen werden, denn es kommt in mehreren Arten von Pyrit vor, die man jetzt in grossen Massen zu Tage fördert, um sie hauptsächlich zur Schwefelsäurefabrikation zu verwenden. Verf. führt namentlich die belgischen Pyrite von Theux, Namur und Philippeville an, auch hat er es in Proben von Nantes und Bolivia in Amerika aufgefunden.

Man würde das Thallium strenggenommen aus diesen Pyriten darstellen können, jedoch ist es einfacher, es aus dem Absatz der Bleikammern zu gewinnen, in dem es sich in verhältnissmässig beträchtlicher Menge während der Schwefelsäurefabrikation ansammelt. Aus diesem hat Verf. nach einer besonderen Methode das Thalliumchlorür dargestellt, welches ihm als Ausgangspunkt zum Studium des Metalls und seiner Verbindungen diente.

Das Metall selbst kann aus einem seiner Salze entweder durch den electrischen Strom oder durch Fällen mittelst Zink, oder durch Reduction mit Kohle bei erhöhter Temperatur gewonnen werden. Auch kann man aus der Chlorverbindung das Chlor durch Kalium oder Natrium beim Erwärmen hinwegnehmen; in diesem Falle ist die Einwirkung sehr lebhaft."

Verf. hat der Academie ein kleines 14 Grm. wiegendes Stäbchen des Metalls vorgelegt, das allein durch den Strom einiger Bunsen'scher Elemente ausgeschieden worden war, weiterhin noch die zuerst erhaltene Chlorverbindung und das krystallisirte Sulfat, das durch Lösen von Thallium in reiner Schwefelsäure entstanden war. Verf. verspricht noch weitere, die Kenntniss des Metalls vervollständigende Mittheilungen.

Deherain. Wirkung des Ammoniaks auf die Chlorüre des Wismuths.

Compt. rend. LIV. 724.

Der Verf. hat auf weisses Chlorwismuth $BiCl_3$ (er nennt es chlorwismuthige Säure), welches in einer Glasretorte schwach erwärmt wurde, trocknes Ammoniakgas einwirken lassen. Es wurde dabei eine rothe Substanz gebildet, welche mit einer grünen ge-

mischt war. Beide Verbindungen, die schwer von einander zu trennen waren, bestehen aus Wismuthchlorür und Ammoniak, in der Vorlage befand sich ein dritter flüchtigerer Körper, der durch den Gasstrom mit übergerissen worden war.

Der rothe Körper ist ziemlich beständig, schmilzt in der Wärme und krystallisirt beim Erkalten. Nach der Analyse des Verf. kommt ihm die Formel $2BiCl_3,NH_3$ zu. Beim Behandeln mit Chlorwasserstoff bilden sich zerfliessliche Nadeln von der Zusammensetzung $2BiCl_3,NH_4Cl$.

Die grüne Verbindung konnte Verf. nicht in einem zur Analyse hinreichend reinen Zustande erhalten; es gelang ihm jedoch mit Hülfe von Chlorwasserstoff ein leicht zu reinigendes Salz von der Zusammensetzung $BiCl_3 2NH_4Cl$ darzustellen, welches früher schon Jacquelin erhalten hatte. Es ist nach Dufrénoy isomorph mit der entsprechenden Antimonverbindung.

Die flüchtigere Verbindung, welche in die Vorlage übergegangen war, war bei der ersten Operation hinreichend rein erhalten worden, um ihre Formel festzustellen: $BiCl_3 3NH_3$. Sie verbindet sich mit 3 Mol. Salzsäure und bildet ein in rhomboidalen Tafeln krystallisirendes Salz, welches schon von Arppe beschrieben wurde. Der Verf. konnte in diesem Salz das Chlorammonium ganz oder theilweise durch Chlornatrium oder Chlorkalium ersetzen, ohne dass die Krystallform geändert wurde.

Verf. hat bei Gelegenheit dieser Versuche auch die Chlorverbindungen des Wismuths etwas näher studirt und giebt darüber Folgendes an. Als er das von Weber entdeckte schwarze Zweifach-Chlorwismuth an der Luft erhitzte, erhielt er ein Destillat von weissem dreifach Chlorwismuth und einen Rückstand, welcher unter schwarzer Decke aus einem weichen, farblosen, krystallinischen Körper bestand, der nach des Verf. Analyse ein Oxychlorid von der Zusammensetzung

$$Bi_2ClO_3$$

war.

Bei der Behandlung des Zweifach-Chlorwismuths mit Chlor erhielt Verf. einigemal ein gelbrothes Chlorür, dessen Zusammensetzung nach seiner Analyse der Formel



$$Bi_3Cl_8$$

entspricht. Beim Erhitzen erleide es eine Zersetzung nach folgender Gleichung:

$$Bi_3Cl_8 = Cl + Bi_2Cl_4\,^{1)} + BiCl_3.$$

C. *Saintpierre*. **Ueber die Reduction von Eisenchlorid durch Platin, Palladium und Gold, sowie über die Reduction von Gold- und Palladiumchlorid durch Platin.**

Compt. rend. LIV. 1077.

Verf. hat bereits früher[2]) mit Béchamp die Thatsache veröffentlicht, dass Eisenchlorid durch Platin reducirt wird; durch vorliegende Arbeit bestätigt er, den Mittheilungen von Personne entgegen, seine früheren Beobachtungen.

Verdünntes Eisenchlorid, mit Platin gekocht, wurde reducirt. Das angewandte Chlorid enthielt kein freies Chlor und wurde durch das Platin in Chlorür übergeführt. Eine Reduction des Eisenchlorids beim Kochen für sich tritt nicht ein, wenn man bei constantem Niveau arbeitet und eine verdünnte, schwach saure Lösung anwendet. Die von Personne angegebene Reduction des Eisenchlorids durch Wärme findet nur bei hoher Temperatur und bei einer gewissen Concentration statt, trat aber unter den Bedingungen, die der Verf. einhielt, nicht ein. Eine schwach saure Eisenchloridlösung mit Wasser bis zur tief orangenen Färbung verdünnt und auf constantem Niveau erhalten, lieferte nach 12—15stündigem Kochen keine Spur von Eisenchlorür.

Verf. hat seine Versuche auch auf Palladium und Gold ausgedehnt.

---

1) Verf. findet sich veranlasst, dem zweifach Chlorwismuth die Formel Bi_2Cl_4 zu geben, weil es sich nach Webers Beobachtung beim Erhitzen in metallisches Wismuth und dreifach Chlorwismuth zersetze und weil es beim Erhitzen das oben angeführte Oxychlorid bilde. Will man diese Gründe gelten lassen, so muss wohl eine nochmalige Verdoppelung Platz greifen; wenigstens muss die Formel des Oxychlorids doppelt so gross, wie die des Verf. angenommen werden: $Bi_4Cl_2\Theta_3$.

2) Compt. rend. LII. 757.

Reduction von Eisenchlorid durch Palladium. 0,14 grm. Palladium, durch Calciniren des Nitrats dargestellt, wurden mit Eisenchlorid unter den oben angeführten Bedingungen gekocht und ein die gleiche Eisenchloridlösung enthaltender Kolben wurde zur Gegenprobe für sich erhitzt. Nach einer halben Stunde trat in dem Kolben, der das Palladium enthielt, eine augenscheinliche Reduction ein, während sich im Gegenkolben keine Spur von basischem Salze zeigte. Nach einer Stunde war alles Palladium gelöst, und konnte aus der Lösung durch Schwefelwasserstoffgas gefällt werden. Das Gewicht des Niederschlags entsprach mehr als 0,10 grm. Metall.

Man könnte im beschriebenen Versuche die Auflösung des Palladiums der geringen Menge Salzsäure zuschreiben, die dem Eisenchlorid zur Vermeidung der Bildung eines Oxychlorids zugesetzt war, weil es bekannt ist, dass das Palladium leicht von concentrirter Salzsäure angegriffen wird. Verf. hat sich aber überzeugt, dass bei 4—5stündigem Kochen von Palladium mit ziemlich verdünnter Salzsäure keine Spur des Metalls aufgelöst war. Schwefelwasserstoff, während 5 Stunden mit dieser salzsauren Flüssigkeit in Berührung, schwärzte dieselbe nicht. Wurde jedoch sehr verdünntes Eisenchlorid zugesetzt, so war die Reduction nach einer halben Stunde bemerklich und nach 7 oder 8 Stunden war Alles gelöst. Es ist hiernach klar, dass nur das Palladium das reducirende Agens ist und dass die verdünnte Salzsäure ohne Einfluss bleibt.

Reduction des Eisenchlorids durch Gold. Eisenchlorid wird nur sehr langsam und sehr schwierig durch Gold angegriffen. Blattgold und Gold in Staubform, wie es durch Reduction des Goldchlorids mittelst ameisensauren Natrons erhalten wird, bewirkten nur Spuren von Reduction. Dieselbe ist aber dennoch so deutlich bemerkbar, dass kein Zweifel darüber obwalten kann.

Es geht aus den Versuchen hervor, dass Platin, Palladium, und Gold auf Eisenchlorid reducirend einwirken, indem sich Eisenchlorür bildet.

Reduction von Gold- und Palladiumchlorid durch Platin. Verf. erhitzte Platinblech mit diesen Lösungen in zugeschmolzenen

Röhren im Wasserbade, um dadurch jeden Verlust zu vermeiden und sich gegen die Staubtheilchen der Luft sicher zu stellen.

Ein gut gereinigtes, gewaschenes und getrocknetes Platinblech wog 1,177 grm. Auf genannte Weise mit einer verdünnten Lösung von Palladiumchlorid 18—20 Stunden lang erhitzt, wog es nur noch 0,175 grm. Es waren also 0,002 grm. Platin gelöst worden. Ueberdies befand sich noch metallisch ausgeschiedenes Palladium auf dem Boden der Röhre.

Ein 0,582 grm. wiegendes Platinblech schlug aus Goldchloridlösung bei 18stündiger Erhitzung nichts nieder, aber es bedeckte sich mit einem gelben Anfluge von metallischem Gold, der dem heftigsten Reiben widerstand. Das Platinblech war vergoldet worden, und wog 0,5855. Aus der Gleichung

$$2Au_2Cl_3 + 3Pt = 3PtCl_2 + 4Au$$

geht hervor, dass das vermehrte Gewicht, wenn man das gelöste Platin in Rücksicht zieht, in richtigem Verhältniss mit der Reduction des Goldchlorids steht, indem sich auf 300 Platin nach und nach 400 Gold ausscheiden.

Verf. hat auch die Gegenwart einer bedeutenden Menge Platins in der Goldlösung nachgewiesen und trennte dies, indem er das Gold durch Eisenchlorür fällte und dann die Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelte.

Dr. H. Kämmerer. **Ueber Brom- und Jodsäure, so wie über Fluor.**

Journ. pr. Chem. LXXXV, 452.

Nach dem Verf. stellt man die Bromsäure am besten dar, indem man Brom auf bromsaures Silber einwirken lässt. Er giebt dafür die folgende Zersetzungsgleichung:

$$5\,\dot{Ag}\overset{\therefore}{Br} + 6\,Br = 5\,AgBr + 6\,\overset{\therefore}{Br}.$$

Man könne sie auch erhalten durch directe Einwirkung von Chlor auf wässriges Brom. Die vorzüglichste Methode zur Darstellung bromsaurer Alkalien bestehe im Eintragen von Brom in

mit Chlor bis eben zum Beginn des Aufbrausens gesättigte concentrirte Lösung kohlensaurer Alkalien. Als Endproducte dieser Reaction erhalte man merkwürdigerweise blos Chlorgas, das entweicht und fast reines bromsaures Alkalisalz.

Verf. theilt ferner mit, dass die Jodsäure weder als Anhydrid noch in verschiedenen Medien gelöst, noch auch in Form von Salzen, durch Brom oder Chlor eine Zersetzung erleide; dass ebenso weder die Bromsäure, noch ihre Salze durch Chlor verändert würden, wohl aber umgekehrt durch Einwirkung von Jod auf Chlor- oder Bromsäure sehr leicht Jodsäure entstehe.

Chlorsäure werde übrigens nur sehr schwierig und nur spurenweise durch Brom in Bromsäure übergeführt.

Verf. hat ferner einige Versuche, das Fluor zu gewinnen, angestellt. In ein auf das sorgfältigste getrocknetes Glasrohr brachte er absolut trockenes Jod und hierzu in einem mit eingeriebenem Stöpsel versehenen Glascylinderchen Fluorsilber in einer vorher als überschüssig berechneten Menge. Nachdem durch Erhitzen des Jods die Röhre vollständig evacuirt worden war, wurde sie zugeschmolzen und durch Zerschellen des Glascylinderchens das Fluorsilber mit dem Jod in Contact gebracht und hierauf die Röhre in einem Luftbade einer Temperatur von 70—80° ausgesetzt. Nach 24 Stunden war das Jod vollkommen verschwunden, die Röhre war durchsichtig geblieben und ihr gasförmiger Inhalt erschien farblos. Verf. öffnete die Röhre unter trocknem Quecksilber und fing das Gas in einem Eudiometer auf, in welches er eine Kalikugel einführte. Nachdem das Gas vollständig absorbirt war, nahm er die Kalikugel heraus und unterwarf sie in Platingefässen der Untersuchung auf Kieselerde und Jod. Es war ihm unmöglich, auch nur die geringsten Spuren beider Körper nachzuweisen. Er sagt „es bleibt nun zu erklären übrig, wohin der Sauerstoff gekommen war, der durch das Fluor aus dem Kalihydrat hätte ausgeschieden werden müssen. Ich überzeugte mich indessen leicht durch die Reaction von Jodkalium und Stärkekleister, dass dieser Sauerstoff sich mit dem überschüssigen Kali und Wasser zu Kaliumhyperoxyd oder Wasserstoffhyperoxyd oder beiden vereinigt hatte. (Denn die Entstehung einer Fluorsäure ist kaum denkbar.) Die

sorgfältigste Untersuchung der Röhre und der durch Zerschellen des Glascylinders entstandenen Glasstückchen zeigte, dass diese ihre glatte helle Oberfläche vollkommen bewahrt hatten. Es war somit keinem Zweifel mehr unterworfen, dass das Gas, welches ich erhalten hatte, reines Fluorgas gewesen war und bereits in der Bildung der Hyperoxyde ein Beispiel von seinen ungemein stark oxydirend wirkenden Eigenschaften, die sich im Voraus erwarten liessen, gegeben. Statt des Jods gedenke ich später das flüssige und darum jedenfalls besser wirkende Brom zur Abscheidung des Fluors anzuwenden."

A. Terreil. **Darstellung der Uebermangansäure.**

Bull. de la Soc. chim. de Paris LXII. 40.

Nach der Mittheilung des Verf. erhält man die Uebermangansäure, indem man übermangansaures Kalium in reiner Schwefelsäure, die mit ungefähr einem halben Aequivalent Wasser verdünnt ist, auflöst und dabei eine zu starke Temperaturerhöhung vermeidet. Die grüngelbe Lösung bringt man in eine tubulirte Retorte, welche in eine gut abgekühlte Vorlage führt. Man muss Korkstopfen und jede andere organische Materie von dem Apparate fern halten. Man erhitzt in einem Wasserbade auf 60°—70°, bei höherer Temperatur geht Schwefelsäure über. Der Apparat füllt sich mit violetten Dämpfen, die mit dem Joddampf Aehnlichkeit haben und sich bald in dem Halse der Retorte zu einer dicken Flüssigkeit von schwarzgrüner Farbe verdichten, welche keine Schwefelsäure und kein Chlor enthält. Diese Flüssigkeit sei die Uebermangansäure; man könne nur schwierig eine grössere Quantität dieser Säure auf einmal darstellen, weil sie sich, in grösserer Menge von selbst unter schwacher Detonation zersetze. Dabei bilde sich ein braunschwarzer fester Körper, welcher die Eigenschaften von Manganoxyd besitze. Bringe man die Lösung des übermangansauren Kaliums in Schwefelsäure an feuchte Luft oder setze man einige Tropfen Wasser hinzu, so sehe man die Uebermangansäure in öligen, schwarzgrünen, metallglänzenden Tropfen an die Ober-

fläche steigen, diese würden manchmal fest und fielen zu Boden. Es sei schwierig, diese Säure vollständig von Schwefelsäure zu befreien. Man könne sie aber auch in diesem unreinen Zustande zu Oxydationsversuchen verwenden. Sie ziehe sehr begierig Wasser an und liefere eine violette Lösung, welche sich in verdünntem Zustande in vor Staub geschützten Gefässen ziemlich gut conservire. Bei raschem Erhitzen der Uebermangansäure detonire sie, bei langsamem Erhitzen verflüchtige sie sich zum Theil in violetten Dämpfen, welche einen eigenthümlichen, ziemlich unangenehmen metallischen Geruch besitzen. Der Verf. hält diese Verbindung für das kräftigste Oxydationsmittel; sie entflamme Papier und Alkohol augenblicklich, den letzteren unter Explosion. Ein Theil der Säure verflüchtige sich bei dieser Verbrennung in violetten Dämpfen; mit Fetten detonire sie augenblicklich mit einem schönen weissen Licht. Man müsse dabei mit sehr kleinen Quantitäten arbeiten, weil die Detonation sehr heftig sei. Wenn man auf die Uebermangansäure einige Tropfen einer Lösung von schwefligsaurem Kalium fallen lasse, so trete unter Lichtentwicklung eine sehr lebhafte Reaction ein, wobei eine grosse Quantität der Säure in violetten Dämpfen aufsteige, welche sich in der Luft reducirten und in Form von braunen Flocken, ähnlich denen des Zinkoxyds bei Verbrennung des Metalls an der Luft, herabfielen. Die Uebermangansäure löse sich ein wenig in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe, die Lösung in Schwefelsäure mit 3 Aeq. Wasser sei violett.

Aus dieser Farbenänderung schliesst der Verf., dass wahrscheinlich eine wasserfreie Uebermangansäure und ein Hydrat derselben existire. Die Unbeständigkeit der Uebermangansäure habe bis jetzt die Bestimmung ihrer Zusammensetzung verhindert.

L. Dufour. Ueber das specifische Gewicht des Eises.

Compt. rend. LIV. 1079.

Die bis jetzt von verschiedener Seite angegebenen Werthe für die Dichtigkeit des Eises weichen sehr von einander ab.

P. Heinrich fand 0,905, Thomson 0,940, Berzelius 0,916, Dumas 0,950, Osann 0,927, und in den drei neuesten Arbeiten über diesen Gegenstand von Brunner 1845 wird 0,9180, von Plücker und Geissler 1852 wird 0,9158 und von H. Kopp 1855 0,908 angegeben.

Verf. hat zu der Bestimmung jenes Werthes einen anderen Weg benutzt, als der welcher den früheren Versuchen zu Grunde lag. Er verfuhr indirect indem er sich eine Flüssigkeit herstellte, mit welcher das Eis in vollständigem Gleichgewicht stand. Die Flüssigkeit durfte natürlich das Eis nicht auflösen und musste eine Abkühlung bis unter 0° ertragen können. Eine Mischung von Wasser und Alkohol eignete sich ziemlich gut. Er fand nach dieser Methode die Zahl 0,9175 als Mittel von 22 Bestimmungen, wie er dies schon im Jahre 1860 mitgetheilt hat. Um aber auch die geringe Fehlerquelle zu umgehen, welche aus der Löslichkeit des Eises in der alkoholischen Flüssigkeit entsprang, wandte Verf. ein Gemisch von Chloroform und Steinöl an.

Dieses erfüllte alle Bedingungen und im spec. Gewicht der Mischung konnte man zwischen 0,82 und 1,50 variiren. Um sich von der Brauchbarkeit des Gemisches für seine Versuche zu überzeugen, setzte er hohle Glasschwimmer mit demselben ins Gleichgewicht, und verglich die auf diese Weise resultirenden Zahlen mit dem auf gewöhnliche Art für diese Körper bestimmten spec. Gewichte. Er fand zwar einen Unterschied, der für beständigere Substanzen als das Eis zu bedeutend gewesen wäre, den er aber in Anbetracht der Schwierigkeiten der Versuche für den kleinstmöglichen hält und dadurch noch zu verkleinern strebt, dass er aus zahlreichen Bestimmungen das Mittel nimmt.

Er verwandte zu den Versuchen solche Eisstücke, die aus destillirtem Wasser unter allen möglichen Vorsichtsmaassregeln erhalten waren, damit nur möglichst wenig Luftbläschen eingeschlossen werden konnten.

Als Mittel aus sechszehn Bestimmungen fand er die Zahl 0,9178.

Aus derselben leitet sich weiterhin ebenfalls ab, dass sich das Wasser von 0° bei dem Uebergange in Eis um $^1/_{11}$ seines Volumens ausdehnt.

Ueber das Studium der Chemie von O. L. Erdmann, Leipzig, Joh. Ambr. Barth. 1861.

V. Der technische Chemiker.

Mit der Erklärung des Verf., dass das erste Erforderniss für einen technischen Chemiker die Gewinnung klarer Einsicht in das Wesen der technischen Processe, die Kenntniss ihrer Theorie sei, sind wir einverstanden und können es nicht genug anerkennen, dass der Verf. überhaupt dem technischen Chemiker eine wissenschaftlich-chemische Ausbildung anempfiehlt. Wir haben schon mehrfach Gelegenheit genommen uns in gleichem Sinne auszusprechen und besonders darauf hinzudeuten, dass das academische Studium der Chemie von Jedem, der die Chemie zur Anwendung in bestimmten practischen Berufszweigen zu erlernen hat, in ganz gleicher Weise wie von dem Studirenden, der sich zu einem wissenschaftlich-forschenden Chemiker ausbilden will, betrieben werden muss. Wenn man die Sache bei Licht betrachtet, so sind die technischen Processe im Wesentlichen nicht verschieden von jenen chemischen Processen, welche bei den practischen Arbeiten im Laboratorium ins Werk gesetzt werden. Die Einsicht in das Wesen der technischen Processe wird daher um so leichter gewonnen werden, je vielseitiger und häufiger der Chemiker chemische Processe im Laboratorium beobachtet, je mehr er sein Urtheil für die Theorie derselben geschärft hat.

Wenn der Verf. weiter ausspricht, dass das höchste Ziel des Studiums der Chemie für einen technischen Chemiker die Erwerbung der Fähigkeit sei, eine Untersuchung zu führen und dass er sich diese Fähigkeit „auf keinem andern Wege, als auf dem, welcher überhaupt zur Bildung des Chemikers führt, auf dem Wege zunächst der Beschäftigung mit der chemischen Analyse“ aneignen könne, so stimmen wir damit, wie man aus früheren Besprechungen weiss, nur zum Theil überein.

Die Kunst, Untersuchungen zu führen, ist nicht gleich bedeutend mit der Kunst, Experimente oder wenn wir den wahren Ausdruck setzen, Entdeckungen zu machen. Es hat schon viele Chemiker gegeben, welche auf der Universität auf Veranlassung und unter der Leitung eines tüchtigen Lehrers die schwierigsten Unter-

suchungen führten, im späteren Leben aber als sie allein standen, nie wieder in die Lage kamen, ihre Fertigkeit in practischen Arbeiten, in der Ausführung von Analysen etc. zu bethätigen, weil sie Niemand hatten, der ihnen etwas zur Untersuchung übertrug. Wer die Fähigkeit besitzt Untersuchungen zu führen, der muss noch einen Schritt weiter gehen, um ein technischer Chemiker zu werden, er muss sich auch die Fähigkeit erwerben, Fragen zu stellen und selbständig die Wege zu bahnen, welche zur Beantwortung der Fragen führen. Mit einem Worte er muss die Fähigkeit erlangen, Entdeckungen zu machen. Wenn wir die Dinge so nehmen, wie sie in Wahrheit sind, so müssen wir zugestehen, dass die Fragen eigentlich schon fertig in den Objecten vorliegen, mit denen man es in den verschiedenen Berufszweigen, in welchen die Chemie Anwendung findet, und besonders in der Technik zu thun hat. Man muss nur die Fähigkeit besitzen, sie zu erkennen und ihre Form genau zu bestimmen. Es giebt viele Fabricanten — in England sind sie weit häufiger als bei uns, welche einen sehr entwickelten Erkennungssinn für die sich in ihrer Fabrication darbietenden Fragen besitzen, aber es geht ihnen die Fähigkeit ab, die Antwort heraus zu experimentiren; sie legen deshalb die erkannten Fragen solchen Leuten vor, von denen sie die Fähigkeit der Beantwortung voraussetzen dürfen. Darauf ist in England das Institut der *consulting chemists* gegründet. Es ereignet sich in solchen Consultationsfällen nicht selten, dass der Fabricant zwar die Frage erkannt hat, aber ihre Form nicht genau zu bestimmen im Stande ist — er überlässt dieses Geschäft dem consultirenden Chemiker, hat es dieser vollzogen und zugleich den Weg entdeckt, der zur Beantwortung führt, so übergiebt er in vielen Fällen die Führung der nöthigen Untersuchung seinen Assistenten. Dort in dem Lande der rationellen Arbeitstheilung lassen sich die verschiedenen Facultäten, welche ein technischer Chemiker in die practische Thätigkeit mitbringen muss, wie eben gezeigt, recht deutlich erkennen. Wie soll sich nun der studirende technische Chemiker diese Fähigkeiten aneignen? Man kann es seinen Schülern nicht oft und nicht eindringlich genug wiederholen, dass sie bei ihrem Bücherstudium keine Seite lesen, bei ihren Arbeiten im La-

boratorium keine Operation vornehmen, ohne sich vorher vollkommen klar darüber zu sein, was sie eigentlich erreichen wollen. Das erste Erforderniss beim Studium, das erste Erforderniss beim practischen Arbeiten im Laboratorium ist immer: **zu wissen, was man wissen will.** Nur der, welcher mit eiserner Consequenz dieses Erforderniss im Auge behält, wird sich die Fähigkeit aneignen können, Entdeckungen zu machen. Die noch in vielen Fällen befolgte Methode der Beschäftigung mit der chemischen Analyse vermittelt diese Befähigung nicht. Man sieht leicht, dass bis zu diesem Grade der Ausbildung, bis zur Erlangung der Befähigung Entdeckungen zu machen mit dem Chemiker der Wissenschaft der Chemiker der Technik einen und denselben Weg zu gehen hat, den Weg, welchen wir schon mehrfach angedeutet haben. Von nun an verfolgen sie verschiedene Zwecke; der erstere macht Entdeckungen zur Bereicherung und Ausbildung der Wissenschaft, der letztere macht sie, um Geld zu gewinnen. Der erstere setzt Processe in Bewegung, die oft viel kosten und kein Geld einbringen, der letztere nur solche, die möglichst wenig kosten und möglichst viel Gewinn an Geld abwerfen. Der technische Chemiker muss also noch eine weitere Fähigkeit besitzen, er muss bei der Ausführung seiner Processe alle Umstände zu beseitigen im Stande sein, welche die Producte der Processe vertheuern, d. h. er muss die Umstände zu ermitteln vermögen, unter welchen er mit dem geringstmöglichen Aufwand von Kosten den höchsten Ertrag vom Fabricat zu erzielen im Stande ist. Da er hierbei nicht allein mit chemischen Principien ausreicht, sondern auch in sehr vielen Fällen nach nationalökonomischen Grundsätzen zu verfahren genöthigt ist, so rathen wir einem jeden Studirenden, der die Chemie in der Technik anwenden will, Vorlesungen über Nationalökonomie zu hören und diese Wissenschaft gründlich zu studiren, damit er ein Urtheil bekommt über die Gunst und Ungunst der Umstände, unter denen er fabricirt, damit er sich einen Regulator für die chemischen Processe, die er auszuführen beabsichtigt, aneignet. Er wird sich dann z. B. zu überzeugen Gelegenheit haben, dass es in vielen Fällen vortheilhaft ist, sich mit einer geringeren Ausbeute, als die theoretisch berechnete zu begnügen, als darnach zu trachten, die theoretisch



vorausgesehene zu gewinnen. Die Kenntniss der volkswirthschaftlichen Principien wird ihn in sehr vielen Fällen über Schwierigkeiten hinwegheben, die der geschickteste Chemiker nicht zu beseitigen im Stande wäre. Wenn ein Unterschied zwischen einem wissenschaftlich forschenden und einem technischen Chemiker existirt, so liegt er nur darin, dass der erstere nur wissenschaftlich productive, der letztere nur wirthschaftlich productive Reactionen anstellen sollte.

Hiermit haben wir die Besprechung des Schriftchens über das Studium der Chemie von Erdmann beendigt. Einen Rückblick auf das Ganze werfend, können wir das wiederholen, was wir im Eingange bei Besprechung des ersten Capitels gesagt haben: „Wir sind mit dem, was der Verf. in seinem Schriftchen niedergelegt hat, im Allgemeinen einverstanden, können aber nicht läugnen, dass wir in manchen Beziehungen ein tieferes Eingehen auf die Cardinalpunkte und ein vollständigeres Leeren des Kelches bis auf den Grund gewünscht hätten."

Auch hätten wir es für geeignet gehalten, wenn der Verf. dem Studium der Chemie der Pharmaceuten ein Capitel gewidmet hätte.

Erlenmeyer.

Lehrbuch der organischen Chemie von H. Limpricht. Braunschweig, C. A. Schwetschke u. Sohn. 1862.

Das Lehrbuch von Limpricht, dessen Vollendung einige Jahre auf sich warten liess, liegt nun in einem starken Bande von 1292 Seiten vor uns. Da Ref. über die erste Lieferung dieses Werkes seiner Zeit berichtet hat [1]), so will er seinem früheren Referat hier nur noch einige Bemerkungen beifügen. Was zuvörderst den Totaleindruck des Buches betrifft, so ist derselbe ein sehr günstiger; die Ausstattung desselben lässt wenig zu wünschen, und

1) Diese Ztschr. III. 401.

die Reichhaltigkeit des Materials und häufige Quellenangabe machen es für den Studirenden und den Studirten zu einem der brauchbarsten, vielleicht zum brauchbarsten der vollendeten Lehrbücher; denn wie das vorliegende, so werden auch noch andere Lehrbücher nur im Verlaufe langer Jahre vollendet. Aber das *Nonum prematur in annum* ist auf chemische Lehrbücher nicht anwendbar, es leiden im Gegentheil chemische Werke, deren Abfassung sich so lange hinauszieht, an einem Uebelstand, der in geradem Verhältniss zur Entstehungszeit wächst; sie werden lückenhaft, wenn nicht durch Nachträge abgeholfen wird, die selbst wieder zu einem Buche werden können. So fehlen auch in dem Werke von L., das die Jahreszahl 1862 trägt und das dem Vorwort nach Ende 1861 beendigt wurde, ganz fundamentale Thatsachen, deren Kenntniss schon seit Jahren von der höchsten Bedeutung für die Wissenschaft ist; das Werk kennt nicht das Aethylenoxyd, das Acetylengas, das Hexylhydrür (das in neuerer Zeit durch sein Vorkommen in dem amerikanischen Erdöl ein besonderes Interesse gewonnen hat) und andere einfache und zusammengesetzte Verbindungen. Es wäre gewiss auch mehr im Interesse der Studirenden gewesen, wenn in dem Werke die Kritik weniger gescheut und wenigstens Fragen von allgemeinem theoretischen Interesse mehr hervorgehoben und discutirt worden wären. Um nicht weitläufig zu werden, sollen auch hier von vielen beispielsweise die thermischen Atomzahlen und die Atomigkeit der Säuren angeführt werden. Wenn es wahr und ein allgemeines Gesetz ist, dass die Anzahl der durch metallische Atome ersetzbaren typischen Wasserstoffatome von der Anzahl der Sauerstoffatome des Radicals abhängig, d. i. ihr gleich ist, so kann z. B. die Anissäure nicht $\left.\begin{matrix} C_8H_7O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O$ geschrieben werden, indem diese Schreibweise dem allgemeinen Gesetz widerspricht. Hier muss also die Kritik oder wenn diese es nicht vermag, das Experiment entscheiden; jedenfalls dürfen derartige Fragen in einem Lehrbuche von der Ausdehnung, wie das vorliegende, nicht gänzlich mit Stillschweigen übergangen werden. Dass specielle Angaben, wie unter andern die Angabe von Friedleben, dass Chondrin durch Salzsäure in Glu-

tin übergeführt wird, aus einem Lehrbuche hinweggelassen werden, will Ref. nicht tadeln, jedenfalls gehören aber Angaben, wie z. B. solche: „das Cumarin bildet harte Blättchen", in dieser Fassung nicht hinein; denn es bildet meistens Nadeln und nur in besonderen Fällen Blättchen. Glücklicherweise sind derartige Mängel in dem Buche nicht häufig, und es darf trotz des unausreichenden Registers und des Mangels eines dem Buche vorangestellten Inhaltsverzeichnisses dem chemischen Publicum auf's Angelegentlichste empfohlen werden.

Dr. J. Schiel.

R. Bunsen. Gewinnung der Rubidiumverbindungen.

Ann. Chem. Pharm. CXXII, 347.

Verf. erhielt von Dr. O. Struve in Leipzig gegen 15 Kilogramme eines Salzrückstandes, welcher von der Darstellung des Lithiums aus Lepidolithen herrührte, die über 1 Proc. Rubidium enthielten. Dieser Rückstand zeigte sich so reich an Chlorrubidium (1 Pfd. enthält über 3 Unzen Chlorrubidium), dass man dasselbe pfundweise daraus darstellen kann.[1])

Die Darstellung geschieht am besten auf folgende Weise: Man löst 1 Kilo des Salzgemisches in 2,5 Kilo Wasser auf und fällt die Flüssigkeit in der Kälte mit einer Lösung von ungefähr 30 Grm. Platin in Königswasser. Sobald der gelbe Niederschlag sich gehörig abgesetzt hat, giesst man die überstehende Flüssigkeit in ein grosses Becherglas, und bringt ihn in eine Schaale, um ihn fünfundzwanzigmal hinter einander mit kleinen Portionen Wasser auszukochen. Man verwendet dazu im Ganzen ungefähr 1,5 Kilo Wasser und nimmt die Operation am besten in einer grossen Platinschaale vor, aus der man die zum Auskochen verwandte Wasserportion jedesmal noch kochend heiss in die ursprüngliche, vom Nie-

---

1) Das Chlorrubidium kann jetzt aus Dr. Struve's Mineralwasserfabrik in Leipzig, das Kilo zu 6 Thaler, bezogen werden.

derschlag decantirte Flüssigkeit einfach zurückgiesst Es entsteht dadurch eine neue Platinfällung, die sich aus der nun gegen 4 Kilo wiegenden Flüssigkeitsmenge absetzt. Man dampft darauf die vom Niederschlage abgegossene Flüssigkeit so weit ein, dass sie nach dem Zurückgiessen auf den Niederschlag ungefähr dasselbe Volumen besitzt wie beim Beginn der Darstellung. Wird das aus dem ausgekochten Platinniederschlag durch Reduction mit Wasserstoff abgeschiedene Platin in Königswasser wieder aufgelöst und die Flüssigkeit hinzugefügt, so befindet sich der dadurch entstandene Niederschlag mit der darüber stehenden Flüssigkeit unter denselben Verhältnissen, wie bei dem Beginn der Darstellung. Niederschlag und Flüssigkeit können nun von Neuem ganz wie anfangs behandelt werden.

Nach sieben- bis achtmaliger Wiederholung dieses Verfahrens ist der grösste Theil des Chlorrubidiums aus der ursprünglich angewandten 1 Kilo wiegenden Salzmasse extrahirt. Jeder der so durch Auskochung erhaltenen sieben bis acht Platinniederschläge wird in der Schaale selbst, worin die Auskochung geschah, im Wasserbade getrocknet, in eine Glasröhre gebracht und durch einen Wasserstoffstrom bei einer *die Glühhitze nicht erreichenden*, unter dem Schmelzpunkt des Chlorrubidiums liegenden Temperatur reducirt. Aus der schwarzen, im Glasrohr zurückbleibenden Masse lässt sich das Chlorrubidium leicht durch heisses Wasser unter Zurücklassung des Platins ausziehen, welches letztere nach dem Wiederauflösen in Königswasser zur nächsten Fällung, wie bereits erwähnt, wieder verwandt wird. Man gewinnt auf diese Weise mit nicht mehr als 30 Grm. Platin, welche fast ohne allen Verlust wieder erhalten werden[1]), über ein Viertelpfund Chlorrubidium, das mit nur noch 3 bis 4 pC. Chlorkalium und etwas Chlorcäsium verunreinigt ist. Um diese Verunreinigungen zu entfernen, löst man 36 Grm. des Salzes und 30 Grm. zu Chlorplatin gelöstes Platin in je 1 Kilogrm. Wasser auf und vermischt beide Lösungen, nachdem

1) Das nach Beendigung der Darstellung in der mit etwas Salzsäure versetzten Flüssigkeit noch enthaltene Platin wird am besten durch ein in dieselbe gestelltes Zinkblech wieder gewonnen.



sie zuvor bis zum Kochen erhitzt sind. Bei dem Abkühlen bis 40° C. setzt sich ein schwerer sandiger gelber Niederschlag ab, der leicht mit Wasser von 40 bis 50° C. durch Decantation ausgewaschen werden kann. Das durch Reduction des ausgewaschenen Niederschlags im Wasserstoffstrome abgeschiedene und wieder aufgelöste Chlorrubidium wird zur völligen Entfernung des Chlorkaliums so lange auf dieselbe Weise als Chlorplatinrubidium gefällt, bis eine Probe desselben, im Spectralapparate geprüft, keine Spur der rothen Kalilinie mehr zeigt.

Das Salz enthält jetzt nur noch eine Verunreinigung von etwas Chlorcäsium, dessen Spectrum vom Spectrum des Chlorkaliums verdeckt wurde und das daher erst nach der Abscheidung des Chlorkaliums durch den Spectralapparat deutlicher erkennbar wird. Zur Entfernung dieses Cäsiumgehalts verwandelt man die Chlorverbindungen in schwefelsaures Salz, entfernt die Schwefelsäure aus der Lösung desselben durch Barythydrat, das in einem kleinen Ueberschuss zugesetzt wird, und dampft das erhaltene Rubidiumoxydhydrat mit kohlensaurem Ammoniak in einer Silberschaale bis zur Trockenheit ein. Das kohlensaure Rubidiumoxyd, welches man zuvor durch Filtration von dem in kleiner Menge gebildeten kohlensauren Baryt getrennt hat, wird völlig entwässert und als feines Pulver 20- bis 30mal mit kochendem absoluten Alkohol extrahirt, wobei sich das kohlensaure Cäsiumoxyd unter Zurücklassung von reinem kohlensaurem Rubidiumoxyd löst.

Das Salz ist rein, sobald im Spectralapparate keine Spur der Cäsiumlinien mehr sichtbar ist. In der alkoholischen Lösung sind einige Gramm kohlensaures Cäsiumoxyd enthalten, welche sich noch daraus gewinnen lassen.

Das ursprüngliche Rubidiummaterial vor der Verarbeitung möglichst von Kochsalz und Chlorkalium durch Krystallisation zu befreien, ist nicht zweckmässig.

Prof. Dr. H. Ludwig und Dr. A. Kromayer. **Gewinnung des Lactucins.**

Frisches deutsches Lactucarium wird mit der 1½fachen Menge heissen Wassers übergossen, die Lösung nach viertägigem Stehen bei gewöhnlicher

Temperatur abgepresst, der Pressrückstand mit wenig kaltem Wasser nochmals zu dickem Brei angerührt und die Flüssigkeit abermals abgepresst. Diese kaltbereiteten Auszüge enthalten vorzüglich die leichtlöslichen Bestandtheile des Lactucariums, darunter reichliche Mengen Oxalsäure, während der auf genannte Weise mit wenig kaltem Wasser ausgezogene ungelöste Rückstand Lactucin und Lactucerin enthält. Man kocht diesen Rückstand wenigstens fünfmal nach einander mit erneuten Mengen Wasser aus, bis die letzten Auszüge nicht mehr merklich bitter schmecken. Das Lactucin ist jetzt in die wässerigen Auszüge übergegangen, das Lactucerin bleibt ungelöst. Die vereinigten, heissen wässerigen Auszüge wurden auf dem Wasserbade concentrirt, bis etwa halb so viel Flüssigkeit übrig geblieben, als man Lactucarium in Arbeit genommen hat. Beim Stehen an einem kühlen Orte scheidet sich aus der concentrirten Flüssigkeit eine gelbbraune terpentinartige körnig werdende Masse ab, welche man von der Mutterlauge trennt und in heissem Wasser auflöst. Diese Lösung wird in der Hitze so lange mit basisch-essigsaurem Bleioxyd versetzt, bis der entstandene graue Niederschlag sich nicht weiter vermehrt. Man trennt ihn durch ein Filter von der siedend heissen Flüssigkeit, wäscht ihn noch mit heissem Wasser, vereinigt alle filtrirten Flüssigkeiten, fällt daraus durch eingeleitetes Schwefelwasserstoffgas das Blei, erhitzt zum Sieden, filtrirt heiss vom Schwefelblei ab und verdampft das nun farblose Filtrat, welches äusserst bitter schmeckt auf dem Wasserbade bis zur Krystallisation.

Beim Erkalten und mehrstündigen Stehen scheidet sich das Lactucin in noch etwas gelblich gefärbten körnigen Krystall-Aggregaten ab. Die Mutterlauge giebt concentrirt noch etwas körniges Lactucin; zuletzt erhält man eine sehr bittere unkrystallisirbare Mutterlauge, in welcher Lactucopikrin vorhanden ist.

Zur weiteren Reinigung löst man das Lactucin in heissem, mässig starkem Weingeist, kocht die Lösung mit etwas gekörnter Thierkohle, welche die noch anhängenden Farbstoffe aufnimmt und überlässt das farblose Filtrat der freiwilligen Verdunstung. Das Lactucin scheidet sich in glänzenden weissen Schüppchen ab.

Die beim Eindunsten der heissen wässerigen Auszüge des Lactucariums nach Abscheidung der terpentinartigen, lactucinhaltigen Masse bleibende Mutterlauge enthält noch etwas Lactucin. Zur Gewinnung desselben wird sie heiss mit Bleiessig gefällt, das Filtrat in der Hitze mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, die heiss vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit durch Abdampfen concentrirt und zum Krystallisiren hingestellt.

(Arch. Pharm. CLXI. 1.)

Notiz über neue stickstoffsubstituirte Körper und einige neue Alkohole.

Von Peter Griess.

Eingesandt am 16. Juli 1862.

Im Märzhefte 1862 der Ann. der Chem. und Pharm. habe ich angegeben, dass das dort beschriebene Diazo-Amidobenzol unter dem Einflusse Salpetersäure enthaltender salpetrigen Säure, sich gemäss nachstehender Gleichung in eine neue Verbindung umwandelt:

$$\underbrace{C_{24}H_{11}N_3}_{\text{Diazo-Amidobenzol}} + NO_3 + 2NHO_6 = 2(\underbrace{C_{12}H_4N_2,NHO_6}_{\text{Salpetersäure-Diazobenzol.}}) + 3HO.$$

Ich habe jetzt gefunden, dass sich dieser höchst merkwürdige Körper (das Salpetersäure-Diazobenzol), viel einfacher bei directer Einwirkung von salpetriger Säure auf salpetersaures Anilin erhalten lässt:

$$C_{12}H_7N,NHO_6 + NO_3 = C_{12}H_4N_2,NHO_6 + 3HO.$$

Nach diesem Beispiele habe ich viele andere ähnlich constituirte Stickstoffkörper aus einatomigen Amidoverbindungen gewinnen können. Natürlich drängte sich in Folge dieser Beobachtungen sofort die Frage auf: wie sich das Verhalten der salpetrigen Säure gegen die salpetersauren Salze zweiatomiger Amidoverbindungen gestalten möge. Meine Wahl fiel zunächst auf das salpetersaure Benzidin, welche Base namentlich durch neuere Untersuchungen von Gerhardt und P. W. Hofmann, als ein wohl characterisirter Diamidokörper erwiesen wurde. Wird in eine kalte wässerige Lösung von salpetersaurem Benzidin:

$$\left.\begin{matrix}C_{24}H_8\\H_4\end{matrix}\right\}N_2,2NHO_6 = C_{24}(NH_2)_2H_8,2(NHO_6)$$

salpetrige Säure geleitet, so verwandelt es sich mit Leichtigkeit in

einen zweiatomigen Stickstoffkörper, dessen Zusammensetzung sich durch die Formel: $C_{24}H_6N_4,2(NHO_6)$ ausdrücken lässt und dessen Bildung sich wie nachstehende Gleichung zeigt, vollendet:

$$\underbrace{C_{24}H_{12}N_2,2NHO_6}_{\text{Salpetersaures Benzidin.}} + 2NO_3 = \underbrace{C_{24}H_6N_4,2NHO_6}_{\text{Neue Salpetersäure-Tetrazoverbindung.}} + 6HO.$$

Dieser neue Körper krystallisirt in schönen weissen Nadeln, die leicht in Wasser löslich und explosiv wie Knallquecksilber sind. Das ihm entsprechende Platinsalz wurde der Formel: $C_{24}H_6N_4,2HCl,2PtCl_2$ entsprechend zusammengesetzt gefunden. Durch Einwirkung von Brom auf seine wässrige Lösung bildet sich ein in rothen Krystallen anschiessendes Hyperbromid, dessen Zusammensetzung $C_{24}H_6N_4,2HBr,Br_4$ ist. — An und für sich würde diesen Substanzen nur eine untergeordnete Wichtigkeit zukommen; indem aber ihre Umsetzungen Veranlassung zur Bildung einer grossen Anzahl eigenthümlicher Körper abgeben, gelangen sie zu hohem Interesse. Kocht man z. B. die Salpetersäure-Tetrazoverbindung mit Wasser, so zersetzt sie sich wie folgt:

$$\underbrace{C_{24}H_6N_4,2NHO_6}_{\text{Stickstoffkörper}} + 4HO = \underbrace{C_{24}H_{10}O_4}_{\text{Neue Substanz}} + 4N + 2NHO_6$$

Die so gewonnene stickstofffreie Verbindung $C_{24}H_{10}O_4 = C_{24}(HO_2)_2H_8$ krystallisirt in weissen rundlichen Blättchen, die sublimirbar sind. Nicht allein ihre Formel, sondern auch ihr chemisches Verhalten kennzeichnet sie als eine zweiatomige Verbindung mit denselben Grenzeigenschaften von Säure und Alkohol wie das Phenol. Ich habe mich überzeugt, dass sie den Ausgangspunkt zu einer ebenso zahlreichen Klasse von Verbindungen abgiebt wie der Phenylalkohol, und dass man die Zusammensetzung der einzelnen Glieder dieser Körpergruppe immer durch nachstehende Gleichung ermitteln kann:

$$2 \times \text{Phenylkörper} - 2\,H = \text{Neue Substanz.}$$

Ich erwähne hier nur noch das dem neuen Alkohol (Säure) entsprechende Chlorid, das sich mit grosser Leichtigkeit durch Erhitzen des oben erwähnten Platinsalzes mit kohlensaurem Natron

erhalten lässt. Es krystallisirt in weissen flüchtigen Blättchen. Seine Bildung findet schon bei 100° statt und geschieht wie folgt:

$$\underbrace{C_{24}H_6N_4,2HCl,2PtCl_2}_{\text{Platinsalz.}}=\underbrace{C_{24}H_8Cl_2}_{\text{Neues Chlorid.}}+4N+2PtCl_2.$$

Am Schlusse dieser Notiz möchte ich noch die Bemerkung anfügen, dass sich auch das salpetersaure Naphtalidin in eine, dem Salpetersäure-Diazobenzol entsprechende, Diazo-Verbindung überführen lässt, deren Formel $C_{20}H_6N_2,NHO_6$ ist. Diese zersetzt sich durch kochendes Wasser entsprechend ihren Analogen aus der Phenylgruppe, wie sich in Nachstehendem zeigt:

$$\underbrace{C_{12}H_4N_2,NHO_6}_{\text{Salpetersäure-Diazobenzol.}}+2HO=\underbrace{C_{12}H_6O_2}_{\text{Phenylsäure.}}+N_2+NHO_6$$

$$\underbrace{C_{20}H_6N_2,NHO_6}_{\text{Salpetersäure-Diazonaphtal.}}+2HO=\underbrace{C_{20}H_8O_2}_{\text{Neue Verbindung.}}+N_2+NHO_6$$

Nicht allein die Bildung dieser neuen Verbindung, sondern auch ihr chemisches und physikalisches Verhalten zeigen sofort, dass sie der lange gesuchte Naphtylalkohol $C_{20}H_8O_2$ ist. Er krystallisirt in weissen leicht schmelzbaren Blättchen, die wie Kreosot riechen und in höherer Temperatur ohne Veränderung flüchtig sind.

E. Lautemann. Ueberführung der Chinasäure in Benzoesäure.

(Briefliche Mittheilung.)

Wenn man Chinasäure mit Jodwasserstoff in einem zugeschmolzenen Rohr auf 110° erhitzt oder eine concentrirte Lösung von Chinasäure mit Jodphosphor der Destillation unterwirft, so wird sie in Benzoesäure umgewandelt. Die Reaction verlauft etwa in folgender Weise:

$$C_{14}H_{12}O_{12}+6JH=C_{14}H_6O_4+8HO+4JH+2J.$$

Ich habe auch beobachtet, dass die Chinasäure beim Durchgang durch den Organismus in Hippursäure verwandelt wird, und bin damit beschäftigt, Futterkräuter auf Chinasäure oder verwandte Körper zu untersuchen.

Ueber das Verhalten stickstoffhaltiger Körper bei der trocknen Destillation.

Von *Fr. Schlun.* [1])

Die Frage, ob bei der trocknen Destillation stickstoffhaltiger Körper die ganze Menge des fortgehenden Stickstoffs als Ammoniak oder in ammoniakähnlichen Verbindungen austritt, oder ob ein Theil desselben als Stickgas erhalten wird, ist, wie es scheint, allgemein im ersteren Sinne beantwortet. Da mir aber Versuche, auf welche sich diese Annahme stützt, nicht bekannt geworden sind, da andererseits das Verhalten sticktoffhaltiger Körper bei der Verwesung ein Austreten von Stickgas nicht als unmöglich erscheinen liessen, so habe ich Herrn Schlun veranlasst, zur Entscheidung der Frage einige Versuche anzustellen; dieselben zeigen, dass für die angewandten Substanzen die herrschende Ansicht die richtige ist, sie beanspruchen keine Gültigkeit für andere, wesentlich verschiedene Substanzen, aber dürften selbst mit dieser Einschränkung Interesse besitzen.

Die trockne Destillation wurde in einem böhmischen Verbrennungsrohre vorgenommen. Dasselbe enthielt dem hinteren zugeschmolzenen Ende zunächst eine Schicht oxalsauren Kalk, diesem folgend eine Schicht Natronkalk, darauf die in einer Papier- oder Platinpatrone eingeschlossene stickstoffhaltige Substanz, endlich wiederum Natronkalk. Die Patrone lag, durch Asbestpfropfen von der vorderen und hinteren Schicht Natronkalk getrennt, allein in einem übrigens leer gelassenen, mehrzölligen Theile des Rohrs. Nachdem ein Will-Varrentrapp'scher Kugelapparat mit titrirter Schwefelsäure vorgelegt war, wurde der Natronkalk zum Glühen erhitzt, worauf man die trockne Destillation einleitete und fortsetzte, so lange bei mässiger Glühhitze noch Gasblasen erschienen. Es wurde sodann durch Erhitzen des oxalsauren Kalks ein Gasgemenge entwickelt, von dem das Kohlenoxydgas den Rest der Destillationsproducte durch die Säure trieb. Nach beendigter Operation wurde das erkaltete Rohr vor der Patrone zerschnitten, gewogen und von der

---

1) Als Seperatabdruck mitgetheilt von Dr. Kraut in Hannover.

darin enthaltenen Kohle befreit. Ein Theil derselben diente zur Stickstoffbestimmung, der Rest, welcher nicht mit Sicherheit vom Asbest, Platin und Glase getrennt werden konnte, wurde wieder ins Rohr geschoben und im Sauerstoffstrome verbrannt, worauf eine nochmalige Wägung des leeren Rohrs das Gesammtgewicht sämmtlicher zurückgebliebenen Kohle ergab.

1. *Versuche mit Hornpulver.*

Der Gesammtgehalt an Stickstoff wurde zu 13,51, 13,57 und 13,41, im Mittel zu 13,496 Proc. gefunden.

a) 1,03 Grm. Hornpulver gaben bei der trocknen Destillation ammoniakalische Producte, die von den vorgelegten 20 C.C. Schwefelsäure 15,88 C.C. sättigten. Die Schwefelsäure enthielt in 10 C.C. 0,1998 Grm. SO^3, gleichwerthig 0,06993 Grm. Stickstoff. Somit waren durch die trockne Destillation 0,111 Grm. Stickstoff erhalten.

Im Rohre waren 0,350 Grm. Kohle zurückgeblieben, von denen 0,102 Grm. bei der Stickstoffbestimmung 0,00727 Grm. Stickstoff ergaben, woraus sich der Gehalt obiger Menge Kohle zu 0,02496 Grm. ergiebt. — Mit Zugrundelegung der obigen Stickstoffbestimmungen ergiebt sich, dass

1,03 Grm. Hornpulver	0,13901	Grm. Stickstoff
hielten, von denen durch trockne Destillation erhalten wurden	0,11101	„ „
während in der Kohle blieben	0,02496	„ „
Summe . .	0,13597	Grm.
Verlust an Stickstoff	0,00304	„

b) 1,142 Grm. Hornpulver gaben wie oben bei der trocknen Destillation 0,108 Grm. Stickstoff und liessen 0,546 Grm. Kohle. — In 0,122 Grm. Kohle wurden 0,0093 Grm. Stickstoff gefunden, demnach in der ganzen Menge 0,04381 Grm.

Im Hornpulver	0,15412	Grm. Stickstoff
Durch trockene Destillation	0,10804	„ „
In der Kohle	0,04381	„ „
Verlust an Stickstoff	0,00227	Grm.

2. *Versuche mit norwegischem Fischguano (getrocknetem Fischfleisch).*

Die Substanz kam in Platinpatronen gefüllt zur Anwendung, da bei jenen ersten Versuchen, die beim Erhitzen der Papierpatrone bleibende Kohle kleine Ungenauigkeiten veranlassen konnte. Der Fischguano hielt nach meinen

früheren Bestimmungen 11,89 Proc. Stickstoff, Herr Schlun fand in zwei Versuchen 11,41 und 11,37 Procent.

a) 0,7705 Grm. Fischguano gaben wie oben bei der trockenen Destillation 0,07209 Grm. Stickstoff und liessen 0,24 Grm. Kohle. — In 0,1895 Grm. Kohle wurden 0,01126 Grm. Stickstoff, demnach in der ganzen Menge 0,01426 Grm. gefunden.

Im angewandten Fischguano	0,08786	Grm.	Stickstoff
Durch trockene Destillation als Ammoniak erhalten	0,07209	„	„
In der Kohle gefunden	0,01426	„	„
Verlust	0,00151	„	„
Summa . .	0,08786	Grm.	

b) 0,8545 Grm. Fischguano mit 0,097827 Grm. Stickstoff gaben bei der

trocknen Destillation	0,07765	Grm.	Stickstoff
und liessen 0,2105 Grm. Kohle, von der 0,125 Gramm 0,11259 Grm. Stickstoff gaben, also die ganze Menge	0,01896	„	„
Summe . .	0,09661	Grm.	Stickstoff
Verlust an Stickstoff	0,00072	Grm.	

Da somit, bis auf kleine Mengen, die wohl auf Rechnung der Versuchsfehler zu schreiben sind, die Summe des Stickstoffs, welcher hei der trocknen Destillation und nachherigem Ueberstreichen der Producte über glühenden Natronkalk in ammoniakalischen Producten erhalten wurde, und desjenigen, welcher in der Kohle zurückblieb, gleich war der in der Substanz überhaupt enthaltenen Menge, so kann in den angegebenen Fällen bei der trocknen Destillation kein Stickgas gebildet sein, so wenig wie irgend ein anderes Product, dem die Fähigkeit abgeht, mit Natronkalk ammoniakalische Producte zu liefern.

Theod. Wertheim. Beiträge zur Kenntniss des Coniins.

Wiener Acad. Ber. XLV. 512.

Das zu den folgenden Versuchen verwendete Coniin wurde in dem Laboratorium des Verf. aus frischem Samen von Conium maculatum dargestellt. Nach mehrmaliger Rectification bei 140° im Wasserstoffstrom wurde es vollkommen farblos oder nur äusserst

schwach gelblich gefärbt erhalten und konnte in gut verschlossenen Gefässen im zerstreuten Tageslichte monatelang ohne die geringste Veränderung aufbewahrt werden. Das vollkommen farblose Product liess sich sogar bei Lufzutritt zum Sieden erhitzen und völlig unverändert destilliren. Es siedete unter 739 Mm. Druck bei 163,°5. Da Chlorcalcium nicht davon aufgenommen wird, so kann man das Coniin mit geschmolzenem Chlorcalcium trocknen. Leitet man durch vollkommen reines und troecknes Coniin einen Strom von sorgfältig getrockneter salpetriger Säure, indem man das Gefäss mit kaltem Wasser umgiebt, so färbt sich die Flüssigkeit zuerst gelb, dann rothgelb, olivengrün und endlich smaragdgrün. Findet keine Absorption mehr statt, so zeigt die Flüssigkeit eine dünne Syrupsconsistenz und ihr Volumen ist nahezu auf das Doppelte gestiegen. Leitet man durch dieselbe bei gewöhnlicher Temperatur und schliesslich bei 30°—40° einen lebhaften Strom von trockner Kohlensäure, so findet ein Entweichen von salpetriger Säure statt, welches bei grösserer Menge Substanz mehrere Stunden fortdauert. Dabei wird übrigens weder das Gewicht noch das Volumen der Flüssigkeit in sehr beträchtlichem Grade vermindert, wiewohl die dunkelsmaragdgrüne Farbe allmälig durch die früher beobachteten Nuancen zurückschreitend, in eine dunkelweingelbe verwandelt wird. Verf. beobachtete, dass 31,13 grm. Coniin nach dem Einleiten von Kohlensäure soviel salpetrige Säure zurückhielten, dass die ganze Flüssigkeit 49,454 grm. wog. Er berechnet danach, dass auf 1 Mol. Coniin 1 Mol. $N_2\Theta_3$ aufgenommen wurde.

Beim Zusammenbringen dieser Flüssigkeit mit Wasser scheidet sich sofort ein gegen das frühere nicht viel kleineres Volum eines hellgelb gefärbten ölartigen Körpers an der Oberfläche aus. Das Wasser enthält freie Salpetersäure. Nach wiederholtem Waschen mit Wasser, verdünnter Sodalösung, sehr verdünnter Salzsäure und endlich mit erneuten Quantitäten von Wasser zeigt das mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknete Oel folgende Eigenschaften. In Wasser fast unlöslich, löst es sich leicht in Weingeist und Aether und verhält sich völlig indifferent gegen Pflanzenfarben; Farbe hellweingelb, Geruch eigenthümlich aromatisch, Geschmack brennend; bei +12° ist es nur wenig leichter als Was-

ser, in concentrirter Schwefelsäure oder Salzsäure unverändert löslich, wird es durch Wasser wieder vollständig ausgeschieden. Mit conc. Schwefelsäure kann es sogar ohne merkliche Zersetzung bis auf 100° erwärmt werden. In Ammoniak- und Alkalilösungen ist es unlöslich und kann mit den Hydraten der letzteren bis auf 130° erwärmt werden, ohne sich wesentlich zu verändern. Es nimmt dabei nur eine bedeutend dunklere Farbe an, die jedoch auch beim Erwärmen für sich auf 140°—160° eintrittt, indem es bei dieser Temperatur mindestens theilweise mit seiner ursprünglichen Farbe unverändert überdestillirt. Ueber 200° zersetzt es sich unter lebhaftem Aufschäumen unter Entwicklung stark alkalischer Dämpfe und eines penetranten Coniingeruchs. Dieser ölartige Körper wirkt überaus giftig, aber langsamer wie das Coniin.

Die Elementaranalyse, welche mit Substanz von 3 verschiedenen Bereitungen ausgeführt wurde, gab folgende Resultate:

		Kohlenstoff,	Wasserstoff,	Stickstoff.
gefunden:	1)	61,84	10,43	
	2)	61,55	10,41	
	3)	61,45	10,54	18,01
berechnet:		61,54	10,28	17,95

für die Formel $C_8H_{16}N_2O$.

Verf. drückt die Bildung dieses Körpers aus dem Coniin ($C_8H_{15}N$) durch folgende Gleichung aus:

$$C_8H_{15}N + N_2O_3 + H_2O = C_8H_{16}N_2O + NO_3H.$$

Verf. nennt diesen Körper *Azoconydrin*.

Zur näheren Untersuchung des Azoconydrins leitete Verf. zunächst durch die ätherische Lösung desselben einen Strom von trocknem Salzsäuregas bis zur vollständigen Sättigung. Die Flüssigkeit gestand entweder sogleich oder nach einigem Verdunsten zu einem Magma von haarfeinen, blendendweissen Krystallnadeln, welche nach der Elementaranalyse 62,07% Kohlenstoff und 11,34 Wasserstoff enthalten. Da diese Zahlen näher mit der Zusammensetzung des salzsauren Aethylconiins als mit der des salzsauren Coniins zusammenstimmen, so glaubt der Verf. sie für die erstere Verbindung halten zu dürfen. Bei der Einwirkung trockner Salzsäure auf Azoconydrin in zugeschmolzenem Rohre wurde dasselbe unter Bildung von Stickstoff, Stickoxyd und Wasser in salzsaures Co-

niin verwandelt. Da die Dampfdichtebestimmung des Azoconydrins den Werth 22,25 ergab, so nimmt Verf. als Molekularformel für dasselbe $C_{32}H_{64}N_8O_4$ an, für welches sich die Dampfdichte 21,5 berechnet und er drückt daher die letzterwähnte Reaction durch folgende Gleichung aus:

$$C_{32}H_{64}N_8O_4 + 4HCl = 4(C_8H_{15}N,HCl) + N_2 + 2NO + 2H_2O.$$

Er brachte weiter 6,1 grm. Azoconydrin, dem zur Mässigung der Reaction 24 grm. Glaspulver zugesetzt war, mit 12 grm. wasserfreier Phosphorsäure in eine tubulirte Retorte, an welche eine kleine tubulirte Vorlage luftdicht angefügt war. Der Apparat war im Uebrigen so eingerichtet, dass er durch Einleiten von Kohlensäure und Auspumpen luftleer gemacht werden konnte. Die Retorte wurde in einem Oelbade erhitzt, bei einer Temperatur von 90° trat Reaction ein und es entwickelten sich in einem Zeitraum von ungefähr 20 Secunden gegen 300 CC. Gas, während gleichzeitig $1^1/_2$ grm. eines ölartigen Körpers in die mit Eis abgekühlte Vorlage überdestillirten. Die Gasentwicklung war nach diesem Zeitraume so vollständig beendigt, dass das Quecksilber, welches als Sperrflüssigkeit diente, 6—8 Zoll hoch in die 760 Mm. hohe Gasentwicklungsröhre zurückstieg. Die Menge des ölartigen Körpers vermehrte sich jedoch noch fast auf das Doppelte, als die Temperatur auf 140° erhöht wurde. Bei einem späteren Versuche, bei welchem doppelt so viel Glaspulver und die Hälfte mehr wasserfreier Phosphorsäure angewendet war, erhielt Verf. aus 39 grm. Azoconydrin nahezu 12 grm. des ölartigen Körpers. Das Rohproduct wurde zuerst rectificirt und dann fractionirt; beides geschah in einem Kohlensäurestrom. Es wurde eine Fraction, welche die Hauptmasse bildete, zwischen 125° und 127° und eine zweite zwischen 127° und 129° aufgefangen. Der Siedepunkt der vollkommen reinen Substanz lag unter 738 Mm. Druck bei 126°. Das spec. Gewicht desselben wurde bei 15° = 0,76076 gefunden. Es stellt eine vollkommen farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von starkem Lichtbrechungsvermögen dar, welche auch bei Luftzutritt dem Anscheine nach unverändert destillirt. Gegen Pflanzenfarben vollkommen indifferent, und in Wasser gänzlich unlöslich, löst sie sich in Aether und Weingeist auf. Geruch äusserst penetrant und lange

haftend, zugleich an den des Cyanamyls und des Leuchtgases erinnernd. Die Analyse ergab

	Kohlenstoff,	Wasserstoff.
gefunden	87,45	12,89
berechnet	87,27	12,73

für die Formel C_8H_{14}.

Zur Controle wurde die Dampfdichtebestimmung gemacht und ergab 3,80, während die Berechnung 3,56 verlangt.

Verf. drückt die Wirkung der wasserfreien Phosphorsäure auf das Azoconydrin durch folgende Gleichung

$$C_8H_{16}N_2O - H_2O = C_8H_{14} + 2N$$

aus und erachtet diese Zersetzungsweise, besonders die Bildung des Kohlenwasserstoffs C_8H_{14} als sehr bedeutsam für das Verständniss des Coniins. Die folgende Formel des Coniins enthält diesen Kohlenwasserstoff an der Stelle von 2 At. Wasserstoff in 1 Mol. Ammoniak.

$$\left.\begin{matrix} C_8H''_{14} \\ H \end{matrix}\right\} N$$

Der Kohlenwasserstoff sei hiernach in der That *Conylen*.

Conylenbromür. Eine weingeistige Lösung von Conylen wurde unter sorgfältiger Abkühlung mit einer weingeistigen Lösung von Brom versetzt, bis die Mischung nach dem Schütteln eine schwach gelbliche Färbung behielt. Durch Zusatz von Wasser schied sich eine blassgelbgefärbte schwere ölartige Flüssigkeit ab, die nach dem Waschen mit sehr verdünnter Kalilauge und Wasser in ätherischer Lösung über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet wurde.

Das blassgelbe Conylenbromür ist in Wasser, nicht in Alkohol und Aether löslich und zeigte bei 16,25° ein spec. Gew. von 1,5679. Geruch widerlich senfartig. Die Analyse ergab folgende Resultate:

	Kohlenstoff,	Wasserstoff,	Brom.
gefunden	35,50	5,37	59,13
berechnet	35,55	5,19	59,26

für die Formel $C_8H_{14}Br_2$.

Zersetzung des Conylenbromürs mit Kalihydrat. Bringt man Conylenbromür mit einem Ueberschuss von feingepulvertem Kalihydrat zusammen, so tritt nach einiger Zeit unter bedeutender Wärmeentwicklung eine heftige Reaction ein. Destillirt man hie-

rauf im Wasserstoffstrom zwischen 150° und 170° ab, so erhält man ein gelbes ölartiges Product, das in rohem Zustand im Wasser untersinkt, nach der Rectification zwischen 140° und 150° wird daraus ungefähr die Hälfte seines Gewichts einer vollständig farblosen Flüssigkeit, die specifisch leichter ist als Wasser erhalten.

Die Analyse dieses Körpers giebt folgende Resultate:

	Kohlenstoff,	Wasserstoff
gefunden	76,50	10,27
berechnet	76,19	11,11

für die Formel $C_8H_{14}O$.

Verf. glaubt trotz der nicht vollkommenen Uebereinstimmung der Analyse mit der Formel annehmen zu dürfen, dass der durch Kalihydrat aus Conylenbromür erhaltene Körper Conylenoxyd in noch nicht vollkommen reinem Zustand gewesen sei. Es standen ihm nicht mehr als 7,5 grm. Conylenbromür, die etwa 3 grm. Destillat lieferten, zur Verfügung, nnd der Verf. behält sich vor, wenn er wieder neue Mengen von Coniin dargestellt hat, diese Untersuchung zu vervollständigen.

Th. Anderson. **Ueber Anthracen oder Paranaphtalin und einige Zersetzungsproducte desselben.**

Ann. Chem. Pharm. CXXII. 294.[1])

Verf. hatte Gelegenheit, sich den Kohlenwasserstoff, welchen Dumas und Laurent [2]) im Jahre 1832 in den letzten Portionen von Steinkohlentheer entdeckten und Paranaphtalin oder Anthracen nannten, in grösserer Menge zu verschaffen. Aus seiner damit angestellten Untersuchung ergiebt sich, dass die von Dumas und Laurent über diesen Körper gemachten Angaben nicht richtig sind. Während die genannten Forscher die Zusammensetzung des Paranaphtalins in der Formel $C_{30}H_{12}$ ausdrücken, fand Anderson, dass ihm die Formel $C_{28}H_{10}$ zukommt und dass es, wie er sich in Ge-

1) Transactions of the Roy. soc. Edinb. Vol. XXII. Part. 3. S. 681.

2) Ann. chim. phys. L. 186.

meinschaft mit Fritzsche überzeugt hat, identisch ist mit dem von Letzterem vor einiger Zeit [1]) als neu beschriebenen Kohlenwasserstoff, der mit Pikrinsäure schön rubinrothe Krystalle bildet.

Verf. hat durch Einwirkung von Salpetersäure auf das Anthracen einen Körper von der Zusammensetzung $C_{28}H_8O_4$, den er *Oxanthracen* nennt, erhalten, und einen zweiten bei Anwendung von rauchender Säure, dem wahrscheinlich die Zusammensetzung $C_{28}H_6(NO_4)_2O_4$ entspricht; er nennt ihn *Binitroxanthracen*. In den Waschflüssigkeiten von diesen beiden Substanzen fand er noch eine gelbe krystallinische Säure, welche in Wasser leicht löslich und mit Kali und Ammoniak krystallisirbare Salze liefert und Blei- und Baryumsalze fällt. Er nennt sie *Anthracensäure* und behält sich vor, ihre Zusammensetzung zu ermitteln.

Durch Einwirkung von Brom bildete sich zunächst eine Verbindung: $C_{28}H_{10}Br_6$, *Hexabrom-Anthracen*, welche bei Behandlung mit weingeistigem Kali 2 BrH abgiebt und in $C_{28}H_8Br_4$ übergeht.

Chlor wirkt in anderer Weise ein, es bildet ein *Anthracenbichlorid*, $C_{28}H_{10}Cl_2$, welches durch weingeistiges Kali in Chloranthracen $C_{28}H_9Cl$ übergeführt wird.

Verf. glaubt aus seinen Resultaten schliessen zu dürfen, dass das Anthracen in naher Beziehung stehe mit dem Stilben von Laurent und das Oxanthracen mit dem Benzil:

Anthracen $C_{28}H_{10}$	Stilben $C_{28}H_{12}$
Oxanthracen $C_{26}H_8O_4$	Benzil $C_{28}H_{10}O_4$.

C. Friedel. Ueberführung der Aldehyde und Ketone in Alkohol.

Compt. rend. LV. 53.

Wenn man ein Gemenge von Bittermandelöl und Wasser auf Natriumamalgam einwirken lässt, so bemerkt man nach einigen

---

1) Ann. Chem. Pharm. CIX. 249.

Tagen, das
vollständig
man dieses
telt und in
so löst sic
und es blei
gen trennen
delöls ganz
Der grösst
net und zw
zylalkohols

Verf. g
lung des B
Wirkung d
gefangen,
oder ein A
wonnenen
gebildet w
ein Gemis
merkte er
Flüssigkeit
saurem K
saurem K
bei 75° o
bei 80° a
und 90°,
das Therm
einer zäh
stand aus
setzung d
schen 90°
des Prop
Silber un
dessen A
selbe Ae
hols mit

oder durch Erhitzen desselben mit Essigsäure auf 130°—140° in zugeschmolzenem Rohre dargestellt werden. Wenn man im letzten Fall statt der Essigsäure Buttersäure anwendete, so erhielt man einen zwischen 124° und 130° siedenden ölartigen Körper von der Zusammensetzung des Buttersäurepropyläthers. Verf. konnte aus dem Essigsäureäther den Alkohol mittelst Kali abscheiden, aber er erhielt ihn leichter, wenn er die oben angegebene Fraction 80/90 mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natron längere Zeit in Berührung liess, den Ueberschuss des Letzteren von der obenauf schwimmenden Flüssigkeit, welche die krystallisirte Verbindung des schwefligsauren Acetonnatrons suspendirt hält, trennte und diese im Vacuum der Destillation unterwarf. Da die Destillation unter solchen Umständen bei sehr niederer Temperatur von Statten geht, so hat man nicht zu fürchten, dass die schwefligsaure Acetonverbindung zersetzt wird. Nach mehrmaliger Rectification siedete das Destillat constant zwischen 84° und 86°. Durch Baryt konnte es nicht vollständig entwässert werden und als es nach der Behandlung mit Natrium von Neuem rectificirt wurde, lag sein Siedepunkt zwischen 86° und 88°. Die Analyse führte zu der Formel C_3H_8O.

Berthelot, der dieses Product mit dem Propylalkohol verglich, welchen er mit Hülfe von Propylengas dargestellt hatte, beobachtete dieselbe charakteristische Eigenschaft, welche er bei seinem Alkohol bemerkt hatte, dass er sich in der Kälte in einer Lösung von Chlorcalcium von bestimmtem Gehalt auflöste und beim Erkalten wieder abschied. Beim Behandeln mit Schwefelsäure lieferte er ein Gas vom Geruch des Propylens, welches durch Schwefelsäure absorbirt wurde. Verf. hat die Absicht, diesen Alkohol einem genaueren Studium zu unterwerfen, bevor er ihn für das wahre Homologe des gewöhnlichen Alkohols erklärt. Die Fraction 175/185 erkannte Verf. als identisch mit dem Pinacon von Städler.

Nach einigen Reactionen scheint sich dieser Körper wie ein Glycol zu verhalten. Gasförmige Salzsäure verwandelt ihn in der Kälte in eine chlorhaltige Flüssigkeit, welche sich bei der Destillation unter Ausgabe von Salzsäure zersetzt und bei der Einwirkung von Kalihydrat ein Oel von ätherisch-kampferartigem Geruch

bildet. Es
welche nah
Verf. s
nicht gelun
tat zu verb

Berthelo
über die A
selben All

I. Verb
„Wir
Buttersäure
Thatsachen
derspruche
1) M
einer Tem

Diese
Essigsäure
2) M
Bedingung
gleiche A
stimmte v

D

Es tritt hier zwischen der Essigsäure und der Baldriansäure ein noch bemerkbarerer Unterschied hervor, als zwischen der Essigsäure und Buttersäure.

3) Erinnert man sich, dass bei einem früheren Versuche des Einen von uns, die Stearinsäure mit Alkohol während 100 Stunden auf 100° erhitzt, nur eine kaum merkliche Spur eines neutralen Aethers lieferte.

Diese Thatsachen beweisen, dass die Verbindung der Säuren aus der Reihe $C_{2n}H_{2n}O_4$ mit dem Alkohol um so langsamer von Statten geht, je grösser ihr Aequivalentgewicht und je höher ihr Siedepunkt liegt.

Wir haben in gleicher Richtung Säuren aus verschiedenen Reihen verglichen: die Benzoesäure und die Essigsäure, und gefunden, dass Letztere der Ersteren voransteht.

Endlich geht aus vergleichenden Versuchen hervor, dass sich die Vereinigung mehrbasischer Säuren mit Alkohol schneller vollzieht, als die der einbasischen von nahestehendem Aequivalent: Essigsäure (Aequivalent = 60), Weinsäure (Aequivalent $\frac{150}{2} = 75$) und Citronensäure dreibasische, (Aequivalent $\frac{192}{3} = 64$).

II. Verbindung verschiedener Alkohole mit derselben Säure.

1) Aethylalkohol und Amylalkohol wurde mit Essigsäure in gleichen Aequivalenten vermischt und bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Jedes Gemisch wurde in dem Zeitraume von 277 Tagen fünfmal untersucht.

Dauer der Einwirkung.	*Menge des ätherificirten Alkohols, in Procenten.*	
	Aethylalkohol.	*Amylalkohol.*
22 Tage	14,0	12,6
72 „	38,3	37,2
128 „	46,8	45,0
154 „	48,1	47,6
277 „	53,7	55,5

Die beiden Alkohole bieten, wie man sieht, während der ganzen Dauer der Einwirkung eine sehr bemerkenswerthe Uebereinstimmung, wenn man eine kleine, fast zu vernachlässigende Abweichung in der Schnelligkeit der Vereinigung ausser Acht lässt.

Man muss umsomehr auf diese Uebereinstimmung aufmerksam machen, als die Aequivalentgewichte dieser Alkohole sehr bedeutend differiren ($C_4H_6O_2=46$; $C_{10}H_{12}O_2=88$) und ausserdem ein sehr frappanter Contrast zu Tage tritt, indem in der Vereinigungszeit der Essigsäure und Baldriansäure eine sehr bedeutende Differenz nachgewiesen wurde, die sich bei den beiden, diesen Säuren correspondirenden Alkoholen nicht wiederfindet. Es ergiebt sich daraus, dass die Bildungszeit der metameren Verbindungen Baldriansäureäthyläther und Essigsäureamyläther eine sehr verschiedene ist.

2) Bei 100° wiederholt sich diese Analogie in derselben Nettheit. Zwei Mischungen, welche 4 Stunden erhitzt waren, lieferten folgende Resultate:

1)	1 Aequivalent Essigsäure . . . . 1 Aequivalent Aethylalkohol . . .	24,9
1)	1 Aequivalent Essigsäure . . . . . 1 Aequivalent Amylalkohol	25,0

3) Es wird von Interesse sein, den Aethylalkohol mit dem in der Reihe weit höher stehenden Cetylalkohol zu vergleichen, deren Aequivalentgewichte 46 und 242 sich zu einander verhalten wie 1 : 5¹/₄. Wir erhalten folgende Resultate:

Dauer der Einwirkung bei 100°,	*Menge des ätherificirten Alkohols, in Procenten.*	
	Aethylalkohol.	*Cetylalkohol.*
9 Stunden	41,2	38,7
40 „	59,8	63,7

Nach diesen Facten vereinigen sich die Alkohole einer und derselben Reihe $C_{2n}H_{2n+2}O_2$ mit einer bestimmten Säure mit nahezu gleicher Schnelligkeit.

4) Etwas Anderes ist es, wenn man Alkohole verschiedener Reihen mit einander vergleicht, z. B. Aethylalkohol, Cholestearin, Menthol.

Dauer der Einwirkung bei 100°.	*Menge des ätherificirten Alkohols, in Procenten.*	
	Aethylalkohol.	*Cholestearin,*
9 Stunden	41,2	17,5
40 „	59,8	34,1
	Aethylalkohol.	*Menthol.*
4 Stunden	24,8	5,2
10 „	43,7	11,1

5) Bei der Vergleichung eines mehratomigen Alkohols, des Glycerins, mit dem gewöhnlichen Alkohol ergab sich, dass der erstere bei gewöhnlicher Temperatur weit rascher auf die Essigsäure wirkt, als der letztere.

III. Zersetzung der Aether durch Wasser.

1) Die Aether der einbasischen Säuren scheinen der Wirkung des Wassers weit länger zu widerstehen, als die Aether mehrbasischer Säuren von ähnlichem Aequivalentgewicht.

2) Der Unterschied in der Resistenz ist bedingt durch die Natur der Säure, nicht durch die des Alkohols. Im Allgemeinen widerstehen die Aether am längsten der Wirkung des Wassers und selbst der Alkalien, deren Säuren sich am langsamsten ätherificiren. So ist der Buttersäureäther schwieriger zersetzbar als der Essigsäureäther und dieser schwieriger als der Ameisensäureäther.

J. Erdmann. Zur Auffindung des Morphins und Strychnins bei Vergiftungen.

Ann. Chem. Pharm. CXXII, 360.

Die zu untersuchenden Substanzen wurden mit Salzsäure ausgekocht, der Auszug durch Leinwand colirt und nach dem Uebersättigen mit Ammoniak mit reinem Quarzsand eingedampft. Durch diesen Sandzusatz war es möglich, den Rückstand zu pulverisiren und durch mehrmaliges Auskochen mit Amylalkohol das Alkaloid leichter zu entziehen. Der Auszug wurde mit etwa dem *zehn- bis zwölffachen* Volum salzsauren Wassers gehörig durchgeschüttelt[1]). Zur Fällung des Strychnins *nach dem Entfetten* der salzsauren Lösung (vgl. S. 14) benutzte Verf. Natron, zur Fällung des Morphiums diente Ammoniak.

---

1) Bei weniger Wasser bleiben leicht Spuren des Alkaloids im Amylalkohol zurück. Verf. empfiehlt den abgehobenen Amylalkohol bei Seite zu stellen, um ihn im Nothfall nochmals mit salzsäurehaltigem Wasser schütteln zu können.

Versuche mit Strychnin.

„1) Eine Katze wurde mit zwei Centigrammen salpetersauren Strychnins vergiftet. Der Tod erfolgte nach fünf Minuten. Nach vierzehn Tagen wurde der in völlige Fäulniss übergegangene Magen untersucht und das Strychnin durch chromsaures Kali und Schwefelsäure [1]) mit Sicherheit nachgewiesen. Eben so sicher fand ich das Gift in der Speiseröhre.

2) Ein Kaninchen wurde mit einem Centigramm salpetersauren Strychnins vergiftet. Der Tod erfolgte nach etwa acht Minuten. Das Strychnin wurde durch Braunstein und Schwefelsäure im Magen und in der Speiseröhre nachgewiesen.

3) Der Versuch wurde an einem zweiten Kaninchen mit der nämlichen Menge wiederholt. Das Strychnin konnte wie im vorigen Falle im Magen und in der Speiseröhre nachgewiesen werden.

4) Einem dritten Kaninchen wurde ebenfalls ein Centigramm salpetersaures Strychnin gegeben; es starb nach zehn Minuten. Das Strychnin konnte auch hier im Magen und in der Speiseröhre nachgewiesen werden, und zwar so genau, dass mehrere Male die Farbenveränderung mit Ammoniak und dann mit Säure (vgl. diese Zeitschrift V, 16) deutlich zum Vorschein kam. Im Rückenmark wurde kein Strychnin gefunden.

Versuche mit Morphin.

1) Drei Decigramme salzsauren Morphins wurden einem Kaninchen Vormittags zehn Uhr gegeben und da das Thier am Nachmittage desselben Tages nicht gestorben war, wurde es getödtet. Aus dem Magen, mit welchem gleich die Untersuchung vorgenommmen wurde, konnte das Morphin rein weiss abgeschieden werden. Die Gedärme wurden erst nach vier Wochen auf Morphin untersucht und dasselbe auch darin nachgewiesen. In beiden Fällen wurde die salpetersäurehaltige Schwefelsäure (vgl. diese Zeitschrift V, 15) als Reagens verwandt. Es zeigte sich, dass die Reaction besser hervortritt, wenn man gelinde erwärmt. Bevor ich jedoch diese Reaction anstellte, überzeugte ich mich mit einigen Tropfen reiner concentrirter Schwefelsäure, ob dieselbe auf die zu untersuchende Substanz gegossen noch gebräunt oder besonders gefärbt wurde; war dieses der Fall, so wurde das Alkaloid noch einmal einer Reinigung unterworfen, bis darauf getröpfelte Schwefelsäure fast ungefärbt blieb. Mit einem anderen Theile des aufgefundenen Alkaloids erhielt ich durch Eisenchlorid die bekannte blaue Reaction.

---

1) Dieser Versuch wurde früher angestellt, als ich die Kenntniss der diese Zeitschrift V, 15 beschriebenen Reactionen besass.

2) Der Harn von einem Kaninchen, welches zwei Decigramme salzsauren Morphins erhalten hatte, wurde zwei Tage hindurch aufgefangen und dann auf Morphin geprüft. Es war nur eine Spur durch dieselbe Reaction, wie oben geschah, nachzuweisen.

3) Einem Kaninchen wurde ein Decigramm salzsaures Morphin eingegeben und nach drei und einer halben Stunde das Thier durch Verbluten getödtet. In der grossen Quantität des aufgefangenen Blutes war sehr wenig Morphin. Durch eine schwache Reaction war es zu erkennen. In dem aus der vollen Harnblase entleerten Harn konnte nichts nachgewiesen werden, eben so wenig im Gehirn und Rückenmark. Der Magen und der Dünndarm lieferten, jedes für sich untersucht, eine schwache Reaction, die übrigen Darmtheile eine stärkere.

Aus dieser letzten Untersuchung, wobei aus Blut, Harn, Rückenmark, Gehirn, Magen und Darmkanal zusammen nur eine äusserst geringe Menge des Morphins bei angewandter starker Dosis erhalten werden konnte, scheint mir mit Sicherheit zu folgen, dass das Morphin im Organismus einer Zersetzung unterliegt.

Das Mitgetheilte zeigt also, dass sich die Methode vollkommen für den Nachweis des Morphins und Strychnins in gerichtlichen Fällen eignet."

J. Fritzsche. Untersuchungen über die Samen von Peganum Harmala.

J. pr. Chem. LXXXVI, 100.

Bichloroharmin.

Verf. erhielt dieses Alkaloid, indem er eine sehr verdünnte, nur 1½—2 p. C. enthaltende Lösung von chlorwasserstoffsaurem Harmin zum Kochen erhitzte, demselben zuerst 10—15 p. C. starke Chlorwasserstoffsäure und dann unter fortwährendem Kochen chlorsaures Kali in kleinen Portionen zusetzte, bis die bräunlichrothe Farbe, welche die Flüssigkeit selbst bei Anwendung von ganz reinem Harmin[1]) annimmt, wieder verschwunden und in eine rein gelbe übergegangen war. Dies erfolgt ziemlich bald und dann ist alles Harmin in das neue Alkaloid umgewandelt, es ist aber gut, das Kochen noch einige Zeit fortzusetzen, weil dadurch ein in gerin-

1) Zur Darstellung des Bichloroharmins kann man sich auch eines ganz ungereinigten, braunen Harmins bedienen.

ger Menge auftretendes gefärbtes Nebenproduct theilweise zerstört und ein reineres Praeparat erzielt wird, namentlich wenn man die erhaltene Flüssigkeit unmittelbar durch Alkali zu fällen beabsichtigt. Da man aber bei diesem Fällen immer ein durch jenes Nebenproduct mehr oder weniger braun gefärbtes Alkaloid erhält, so ist es besser, die rohe Flüssigkeit der Ruhe zu überlassen, wobei sich beim Erkalten das in der sauren Mutterlauge sehr schwer lösliche chlorwasserstoffsaure Bichloroharmin krystallinisch ausscheidet.

Das gefärbte Nebenproduct bleibt grösstentheils gelöst. Wascht man das chlorwasserstoffsaure Salz mit verdünnter Salzsäure oder concentrirter Kochsalzlösung aus, so kann man es aus Alkohol umkrystallisiren und erhält es als eine aus gelblichen feinen Krystallnadeln bestehende wollige Masse. Man löst diese am besten nochmals in kaltem Wasser auf, filtrirt von dem bräunlichen Rückstand ab, fällt das Filtrat durch Salz- oder Salpetersäure, sammelt den sogleich oder nach einiger Zeit entstandenen Niederschlag auf einem Filter und benutzt die durch Aufgiessen von Wasser auf das Filter erhaltene Lösung zur Darstellung des Alkaloids. Man erhitzt zu diesem Zwecke zum Kochen, fällt mit einem grossen Ueberschuss von Aetznatron und erhält das Ganze mehrere Stunden lang unter Ersetzung des verdampfenden Wassers im Sieden. Man erhält so das Alkaloid entweder in sehr feinen Nadeln oder in haarförmigen, mannigfach gewundenen und aufgerollten Bildungen, welche nach dem Trocknen eine lockere, weisse Masse bilden. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol, in welchem es in der Siedhitze viel leichter löslich ist als bei gewöhnlicher Temperatur, erhält man es in deutlichen, mit blossem Auge erkennbaren Nadeln. Ein so dargestelltes Praeparat wurde bei 100° getrocknet, zur Analyse verwendet und lieferte folgende Resultate:

	Kohlenstoff.		Wasserstoff.		Chlor.	Stickstoff.
	I	II	I	II	III	IV
gefunden:	55,74	55,55	3,76	3,59	25,66	10,5
berechnet:		55,53		3,56	25,25	9,97

für die Formel $C_{26}H_{20}Cl_4N_4O_2$.[1])

1) $H = {}^1/_2$; $Cl = 17,75$; $N = 7$; $O = 8$; $C = 6$.

In Wasser ist das Bichloroharmin bei gewöhnlicher Temperatur so gut wie unlöslich, kocht man es aber anhaltend damit, so setzen sich aus der heissfiltrirten Flüssigkeit beim Erkalten feine Flocken ab, die unter dem Mikroskop als Nadeln erscheinen. Bei Gegenwart von Aetznatron löst sich mehr; gegen Benzin, Aether und Schwefelkohlenstoff verhält es sich ähnlich wie gegen Alkohol (siehe oben). Aus Salmiaklösung treibt es beim Kochen nur höchst allmälig Spuren von Ammoniak aus, es löst sich dabei etwas Alkaloid auf und scheidet sich beim Erkalten grösstentheils wieder in Flocken aus.

Salze des Bichloroharmins. Mit den Säuren bilden sich Salze, welche in einem Ueberschuss der Säure nur sehr schwer löslich sind. Die neutralen Salze geben mit grösseren Mengen von Wasser, selbst wenn dieses keine Spur von Ammoniak enthält, von etwas ausgeschiedenem Alkaloid getrübte Lösungen. Verf. untersuchte das chlorwasserstoffsaure, 4 Aeq. Krystallwasser enthaltende, das salpetersaure, krystallwasserfreie, Bichloroharmin. Ferner wurde das schwefelsaure und oxalsaure Salz dargestellt.

Bichloroharmin und Silber. Das Bichloroharmin bildet, ebenso wie das Nitroharmalin, Nitroharmin und Chlornitroharmin mit Silberoxyd eine Verbindung, welche sich beim Vermischen neutraler Lösungen von Silberoxydammoniak und salpetersaurem Bichloroharmin als schwach grünlich gefärbte Gallerte ausscheidet und nach dem Trocknen amorphe blaugrüne Stücke bildet. Die Analyse gab keine befriedigenden Resultate. Ausserdem spricht der Verf. noch von einer Chlorsilber haltenden Verbindung, welche ebenfalls eine amorphe Masse bildet.

Bichloroharmin und Jod. Wenn man heisse alkoholische Lösungen der beiden Körper zusammenbringt, so scheidet sich beim Erkalten eine in feinen Nadeln krystallisirende schmutzig grünblaue Verbindung aus. Zur Analyse wurde dieselbe in einer Retorte mit Wasser und etwas Schwefelsäure übergossen, so lange erhitzt, als noch Joddämpfe auftraten. Diese wurden in einer gut gekühlten Vorlage aufgefangen und durch unterschwefligsaures Natron titrirt. Die gefundene Menge Jod = 46,45 entspricht annähernd der Zusammensetzung eines Bichloroharminbijodürs, welches 47,46 Jod verlangt.

A. Béchamp und C. Saintpierre. **Ueber die Atomigkeit der Phosphorsäure und der Chlorverbindungen des Phosphors.**

Compt. rend. LV. 58.

Schon im Jahre 1856[1]) hatte Béchamp angegeben, dass das Phosphoroxychlorid bei der Einwirkung auf organische Säuren, zum Zwecke der Darstellung ihrer Chloride, — Metaphosphorsäure bilde, während ziemlich allgemein angenommen wird, dass sich dabei gewöhnliche Phosphorsäure erzeugt. Die Verf. haben von Neuem Versuche angestellt, um die Bildung von Metaphosphorsäure ausser Zweifel zu setzen. Sie brachten zu vollkommen trocknem essigsaurem Silber Phosphoroxychlorid und destillirten nach 24stündiger Reaction. Das Destillat bestand aus Acetylchlorür und dem Ueberschuss von Phosphoroxychlorid. Wenn sie die Vorsicht gebrauchten, die flüchtigen Chlorüre auf dem Wasserbade durch einen trocknen Wasserstoffstrom vollständig auszutreiben, so blieb in der Retorte ein trockner Rückstand, welcher der Hauptsache nach aus Chlorsilber und wasserfreier Phosphorsäure bestand. Die Reaction nahm nach der Verf. Meinung folgenden Verlauf:

$$2PCl_3O_2+3C_4H_3O_3AgO=3AgCl+3C_4H_3O_2Cl+2PO_5.$$

Die Verf. nahmen die vollkommen von Chlorüren befreite Masse mit Wasser auf, sie erhielten eine sehr saure Lösung, welche vollkommen frei war von Salzsäure und von Silber. Ungelöst blieb Chlorsilber. Die sehr schwach gefärbte Lösung wurde durch gereinigte Thierkohle entfärbt; sie coagulirte das Eiweiss augenblicklich, fällte Chlorbaryum, und wenn man sie mit kohlensaurem Natron oder Kali gesättigt hatte, so erzeugte sie in Silberlösungen einen weissen Niederschlag. Wenn man das Kalium- oder Natriumsalz in eine Eiweisslösung eingiesst, ohne einen Niederschlag zu erhalten, so tritt Coagulation ein, wenn man einige Tropfen Essigsäure hinzusetzt. Die Verf. schliessen aus diesen Erscheinungen mit Bestimmtheit, dass der oben angegebene Rückstand wasserfreie Phosphorsäure enthalten habe, welche bei Gegenwart von Wasser in Metaphosphorsäure verwandelt worden sei. Die Verf. setzten

1) Compt. rend. XLII. 224.

ferner zu vollkommen trocknem gewöhnlich-phosphorsaurem Silber einen Ueberschuss von Acetylchlorür, decantirten nach 24stündiger Einwirkung die über dem Chlorsilber stehende Flüssigkeit und unterwarfen sie der Destillation. Das Destillat bestand aus überschüssigem Acetylchlorür und wasserfreier Essigsäure. Der Rückstand wurde wieder mit einem trocknen Wasserstoffstrom und durch längeres Stehenlassen über Aetzkalk im Vacuum von den flüchtigen Producten befreit; er wurde dann in Wasser aufgenommen und durch einen Schwefelwasserstoffstrom von den darin enthaltenen Spuren von Silber befreit und der überschüssige Schwefelwasserstoff durch einen raschen Kohlensäurestrom und Stehenlassen im Vacuum entfernt. Sie sagen, dass die Flüssigkeit in diesem Zustande alle Eigenschaften der Metaphosphorsäure und ihr Natronsalz alle Eigenschaften der Metaphosphate besitze. Sie halten demgemäss die folgende Gleichung für den Ausdruck der stattgehabten Reaction:

$$PO_5 3AgO + 3C_4H_3O_2Cl = 3AgCl + 3C_4H_3O_3 + PO_5.$$

Als die Verf. das phosphorsaure Silber durch Salzsäuregas auch selbst bei höherer Temperatur zersetzten, erhielten sie immer nur gewöhnliche Phosphorsäure ohne eine Spur von Metaphosphorsäure. Die Verf. schliessen ihre Mittheilung mit folgenden Worten: „Die wirkliche gewöhnliche Phosphorsäure ist diejenige von Lavoisier, es ist PO_5, welche man erhält, indem man den Phosphor verbrennt und deren Salze in der Atomigkeit den Nitraten entsprechen. Die Pyrophosphorsäure ($pPO_5 2HO$) und die gewöhnliche Phosphorsäure der Schriftsteller ($oPO_5 3HO$) sind demnach nichts Anderes als molekulare Modificationen, einschliesslich einer Modification des Aequivalents, von der wirklichen Phosphorsäure, wie dies Graham vorausgesehen hatte.

Prof. A. Geuther. **Ueber die Einwirkung des Phosphoroxychlorids auf die trocknen Salze organischer Säuren und über die Formel desselben.**

Ann. Chem. Pharm. CXXIII. 113.

Verf. ist der Ansicht, nach Gerhardt's Vorgang werde ganz allgemein angenommen, dass die Einwirkung von Phosphoroxychlo-

rid auf das Natronsalz einer einbasischen organischen Säure, z. B. der Essigsäure, nach den folgenden Gleichungen verlaufe:

$$1)\ 3(NaO,C_4H_3O_3)+PO_2Cl_3=3(C_4H_3O_2Cl)+(NaO)_3PO_5,$$

$$2)\ 6(NaO,C_4H_3O_3)+PO_2Cl_3=6(C_4H_3O_3)+3NaCl+(NaO)_3PO_5,$$

dass also in allen Fällen die Bildung des normalen, gewöhnlich phosphorsauren Salzes stattfinde.

Es mag immerhin sein, dass von vielen Seiten auf Gerhardt's Autorität hin dessen Voraussetzung, welche nicht durch eigene Versuche gestützt war, als Thatsache angenommen worden ist. Dass dies aber nicht allgemein der Fall war, beweist die von Béchamp im Jahre 1856[1]) erfolgte Mittheilung, dass bei dieser Reaction Metaphosphorsäure gebildet werde. In neuester Zeit hat Béchamp mit Saintpierre seine Versuche wieder aufgenommen und die in der vorstehenden Notiz mitgetheilten Resultate erhalten.

Die beiden Chemiker haben, wie man dort sieht, auf 3 Mol. essigsaures Salz 2 Mol. Phosphoroxychlorid einwirken lassen. Sie erhielten wasserfreie Phosphorsäure.

Geuther hat durch Zachariae einige Versuche ausführen lassen, indem er 1 Mol. Phosphoroxychlorid einwirken liess auf 3, 4, 6 Mol. essigsaures Natron und zur Vollendung der Reaction im Wasserbad erhitzte. Um die flüchtigen Producte völlig zu vertreiben, wurde die Temperatur im Luft- oder Oelbade bis auf 160° gesteigert und so lange erhalten, bis kein saurer Geruch mehr bemerkbar war.

Er schliesst aus den Resultaten dieser Versuche, dass die Reaction in folgender Weise verläuft:

$$1)\ 3(NaOC_4H_3O_3)+PO_2Cl_3=C_4H_3O_2Cl+2(C_4H_3O_3)+2NaCl+NaOPO_5$$

$$2)\ 4(NaOC_4H_3O_3)+PO_2Cl_3=4(C_4H_3O_3)+3NaCl+NaOPO_5.$$

Bei Anwendung von 6 Mol. statt 4 Mol. essigsaures Natron bleiben stets 2 Mol. unverändert.

Der Rückstand von der Reaction wurde zur Trennung der Natronsalze aufgelöst und wiederholt mit verdünntem Alkohol gefällt. Es schied sich eine wässrige, weniger kochsalzhaltige Lösung ab. Diese wurde mit neuen Portionen verdünnten Alkohols so

---

1) Compt. rend. XLII. 224.

lange geschüttelt, bis sie ein in Salpetersäure vollständig lösliches Silbersalz lieferte.

Die so erhaltene Lösung des phosphorsauren Natrons reagirte schwach sauer, trocknete über Schwefelsäure zu einer unkrystallinischen, gummiartigen Masse ein und lieferte mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt ein völlig weisses Silbersalz, das im Ueberschuss des Natronsalzes löslich ist, bei einer Temperatur von 100° weich wird, und bei 120° halb geschmolzen erscheint, das sich leicht in Salpetersäure löst und aus dieser Lösung durch Ammoniak wieder weiss gefällt wird.

Bei den einzelnen Versuchen wurde der Chlorgehalt im Rückstand in der Form von Chlorsilber bestimmt und mit der nach den oben angegebenen Gleichungen zu erwartenden Chlormenge verglichen. Die erhaltenen Resultate stimmten ziemlich annähernd mit der Voraussetzung.

Verf. hält die Bildung von Metaphosphorsäure aus dem Phosphoroxychlorid für völlig unverständlich, wenn man dasselbe als das Chlorid der dreibasischen Phosphorsäure auffasst, sie werde nur naturgemäss erklärt, wenn man die von H. Rose für das Oxychlorid aufgestellte Formel $3PCl_5, 2PO_5$, gegen welche überhaupt keine einzige Thatsache spreche, annehme.

Was zunächst die Formel des Phosphoroxychlorids anbelangt, so kann man dieselbe annehmen, wenn man von allen Erfahrungen absieht, welche seit der Zeit, wo H. Rose diese Formel aufstellte, bis jetzt gemacht worden sind. Will man sich auf diesen Standpunkt stellen, so muss man aber auch vollkommen consequent verfahren und das Acetylchlorid nicht schreiben $C_4H_3O_2Cl$, sondern $C_4H_3Cl_3, 2C_4H_3O_3$ und in analoger Weise alle andern Chloride organischer Säuren. Man wird aber leicht sehen, dass die consequente Durchführung solcher Schreibweise sehr schwierig ist, und dass man bald anfangen wird nach Bequemlichkeit und Willkühr zu verfahren. Sobald aber dieser Willkührzustand wieder eingerissen ist, so wird sehr bald auch die organische Chemie in dieselbe Stagnation gerathen, in welcher längere Zeit die unorganische

befangen war. Ich will nicht davon reden, dass man bei der Aufstellung solcher Formeln alle Vergleichungspunkte, die uns in der Aufstellung eines Systems, die uns für den Unterricht ganz unentbehrlich sind, vollkommen verlieren würde. Mir ist die Bildung der Producte, welche Verf. sowie Béchamp und Saintpierre erhalten haben, ganz verständlich, auch ohne dass ich zu dem Dualismus in seiner früheren Form meine Zuflucht nehme.

Wenn 1 Mol. Phosphoroxychlorid auf 3 Mol. essigsaures Natron einwirken, und dabei entstehen: 1 Mol. Acetylchlorür und 1 Mol. Essigsäureanhydrid, 2 Mol. Chlornatrium und 1 Mol. metaphosphorsaures Natron, so kann man sich unter den Bedingungen unter welchen Geuther arbeitete, den Process in folgender Weise denken:

$$1)\ 3(C_2H_3Na\Theta_2)+P\Theta Cl_3=P\Theta\left\{\begin{array}{l}\Theta C_2H_3\Theta\\ \Theta C_2H_3\Theta\\ \Theta C_2H_3\Theta\end{array}\right.+3NaCl.$$

Es bildet sich in erster Linie ein gemischtes Phosphorsäure-essigsäureanhydrid, dieses zersetzt sich bei höherer Temperatur in Essigsäureanhydrid und Metaphosphorsäureessigsäureanhydrid, dieses zerlegt sich bei noch höherer Temperatur mit 1 Mol. Chlornatrium in Acetylchlorid und metaphosphorsaures Natron. Man kann auch annehmen, dass 2 Atome Chlor des Phosphoroxychlorids durch $2(\Theta C_2H_3\Theta)$ substituirt werden und das dritte Atom Chlor zunächst verbunden bleibt. Bei höherer Temperatur wirkt dann dieses Chlor noch auf essigsaures Natrium und gleichzeitig wird Essigsäureanhydrid frei.

Die Reaction mit 4 Mol. essigsaurem Natron lässt sich in ähnlicher Weise erklären.

$$3(C_2H_3Na\Theta_2)+P\Theta Cl_3=P\Theta\left\{\begin{array}{l}\Theta C_2H_3\Theta\\ \Theta C_2H_3\Theta\\ \Theta C_2H_3\Theta\end{array}\right.+3NaCl.$$

Das Phosphorsäureessigsäureanhydrid zersetzt sich wieder in Essigsäureanhydrid und in Metaphosphorsäureessigsäureanhydrid und dieses nach folgender Gleichung:

$$P\Theta_3C_2H_3\Theta+C_2H_3Na\Theta_2=P\Theta_3Na+C_4H_6\Theta_3.$$

Wenn man sich auf 3 Mol. essigsaures Salz 2 Mol. Phosphor-

oxychlorid einwirken denkt, so kann man sich den Process der Reaction leicht in folgender Weise erklären:

$$1)\ P\Theta Cl_3 + 3(\mathrm{C}_2H_3\Theta_2Na) = P\Theta(\Theta\mathrm{C}_2H_3\Theta)_3 + 3NaCl.$$

$$2)\ P\Theta(\Theta\mathrm{C}_2H_3\Theta)_3 + P\Theta Cl_3 = P\Theta(\Theta_3P\Theta) + 3(\mathrm{C}_2H_3\Theta Cl).$$

Die Bildung der gemischten Essigsäureanhydride mit Phosphorsäure einerseits und Metaphosphorsäure andrerseits hat nichts aussergewöhnliches, und ebenso wenig ihre Zersetzung in höherer Temperatur, man erinnere sich nur an das Benzoeessigsäureanhydrid. Ich glaube, dass diese Erklärung der von Béchamp einerseits und Geuther andrerseits angegebenen Reactionen zum mindesten ebenso verständlich und verständig ist, als die, welche sich auf die Annahme stützt, dass das Phosphoroxychlorid aus $3P\mathrm{C}l_5,2PO_5$ zusammengesetzt sei. E.

F. Briegleb. **Ueber die Affinitäten des freien Stickstoffs und im Besonderen über Stickstoffmagnesium.**

(Auszug aus der Inaug.-Diss. des Verf.)

Stickstoffmagnesium. Verf. führte ein Porzellanschiffchen, welches Magnesium in der Form von Feilspänen enthielt, in eine Röhre ein und erhitzte diese rasch zur Glühhitze, indem er einen Strom trocknen Stickstoffgases darüber leitete. Er erhielt auf diese Weise ein Product von lebhaft grünlichgelber Farbe, das nur an denjenigen Partien schwarz aussah, die mit dem Porzellan in Berührung gewesen waren. Zum Zwecke der Analyse dieser Substanz wurde eine zwischen Uhrgläsern abgewogene Menge derselben in verdünnte Salzsäure gebracht, in der sie sich ohne Gasentwicklung zu Chlormagnesium und Salmiak auflöste. Die schwarze Verunreinigung blieb hierbei grösstentheils zurück und konnte auf einem bei 120° getrockneten und gewogenen Filter bestimmt werden. Das Filtrat wurde in einem Kolben mit einer hinreichenden Menge Natron versetzt, das sich entwickelnde Ammoniak in Salzsäure geleitet und durch Fällen mit Platinchlorid und Glühen des erhaltenen Platinsalmiaks bestimmt. Aus dem Kolbeninhalt wurde die

Magnesia als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt. Verf. erhielt auf diese Weise folgende Zahlen:

	Magnesium.		Stickstoff.		
	II.	III.	I.	II.	III.
gefunden	71,6	73,8	25,3	24,9	26,2
berechnet	72,0		28,0		

für die Formel Mg_3N.

Zieht man in Rücksicht, dass die Substanz durch die Feuchtigkeit der Luft leicht verändert wird, und nimmt man die bei der Analyse II fehlenden 3,5 Proc. als Sauerstoff der mit Magnesium verbunden war, so berechnet sich der mit Stickstoff verbundene Magnesiumgehalt auf 66,4 Proc. und die Verbindung erhält dann die procentische Zusammensetzung

72,7 Magnium und 27,3 Stickstoff,

welche der von der Formel Mg_3N verlangten Menge nahe kommt.

Von den Zersetzungen, die das Stickstoffmagnesium durch verschiedene Agentien erfährt, ist die durch die Einwirkung von Kohlenoxyd oder Kohlensäure hervorgerufene interessant. Beim Ueberleiten dieser Gase über stark glühendes Stickstoffmagnesium bildet sich nämlich Cyan, welches, in Kalilauge geleitet, nachgewiesen wurde, während im Rohre Magnesia mit Kohle gemengt zurückbleibt.

Phosphorsuperchlorid wirkt mit Lebhaftigkeit auf Stickstoffmagnesium ein, und hat, wie Verf. aus den Analysen eines nicht ganz reinen Productes schliessen zu dürfen glaubt, die Bildung eines Phosphorstickstoffs, vielleicht P_3N_5, zur Folge.

Verf. hat weiterhin Versuche angestellt, *Aluminium, Zink, Eisen, Kupfer,* die er in der Gestalt von Feilspänen anwandte, bei geeigneten Temperaturen direct mit Stickstoff zu vereinigen, aber es wurden in keinem Falle Verbindungen von bestimmter Zusammensetzung erhalten. Nur das *Chrom* bildet eine Verbindung von der Zusammensetzung Cr_2N, die durch ihre Unlöslichkeit in Salzsäure leicht von dem bei der Erhitzung unverändert gebliebenen Metall getrennt werden kann. Die Substanz enthält 78,9 Proc. *Chrom*, während die Formel Cr_2N 79,2 Proc. verlangt. *Wolfram* und *Molybdän* lassen sich nicht direct mit Stickstoff vereinigen.

Becquerel und *Ed. Becquerel.* **Elektrochemische Reduction von Kobalt, Nickel, Gold, Silber und Platin.**

Compt. rend. LV. 18.

Verff. haben die Wirkung schwacher elektrischer Ströme auf Metalllösungen studirt.

Kobalt. Man erhält beim Durchleiten eines schwachen elektrischen Stromes durch concentrirte neutrale Chlorkobaltlösung das Metall in der Form zusammenhängender Warzen oder Ablagerungen, je nachdem der Strom schwächer oder stärker war. Es besitzt einen weissen Glanz, dem des Eisens etwas ähnlich. Während der Zersetzung entwickelt sich ein Theil des Chlors, während der andere als Salzsäure in Lösung bleibt. Es tritt durch diese Vermehrung der Säure ein Punkt ein, wo die Ausscheidung ihren Metallglanz verliert und eine schwärzliche Farbe annimmt. Durch Neutralisation, die am besten mit Ammoniak geschieht, wird das frühere Verhalten wiederhergestellt.

Das erhaltene Kobalt ist hart und brüchig, durch Erhitzen im Wasserstoffstrome wird es sehr dehnbar und leicht zu bearbeiten, so dass man es in Cylinder-, Stangen- und Medaillenform bringen kann.

Enthielt die Lösung Blei und Mangan, so scheiden sich dieselben als Oxyde am positiven Pol ab. Das Eisen bleibt zum grössten Theil in der Mutterlauge; denn man findet nur Spuren davon in der metallischen Ausscheidung. Die Cylinder und Stangen sind nicht nur magnetisch, sondern sie zeigen auch die Polerscheinungen, die sie der Wirkung des Stromes oder der Erde verdanken

Nickel. Man verwendet möglichst neutralisirte Sulfatlösung und einen Strom von derselben Intensität als beim Kobalt.

Die in Freiheit gesetzte Schwefelsäure kann man durch Nickeloxyd, das sich am Boden des Gefässes befindet, sättigen oder durch ein Alkali, am besten Ammoniak, abstumpfen. Im ersten Falle bleibt die Concentration dieselbe, im letzteren scheiden sich klare grüne Krystalle eines Doppelsalzes von Nickel- und Ammonium-

sulfat aus, das sehr wenig löslich in reinem Wasser, aber löslich in ammoniakhaltigem ist.

Sowohl die ammoniakalische als die nicht ammoniakalische Lösung dieses Doppelsalzes giebt in gleicher Weise metallisches Nickel. Sie bleibt stets im Maximum ihrer Concentration, weil sich am Boden des Gefässes stets ein Ueberschuss des Salzes befindet, wenn man die entstandene freie Säure durch Ammoniak sättigt.

Nach einiger Zeit erhält man einen metallischen Absatz von weissem, gering in's Gelbliche spielenden Glanze. Auch hier kann man Cylinder, Stangen und Medaillen darstellen; die ersteren zeigen vor der Erwärmung die Polverhältnisse wie das Kobalt.

Gold. Benutzt man einen sehr schwachen elektrischen Strom und als positive Elektrode einen Goldstab, so erhält man aus einer möglichst neutralen, sehr concentrirten Goldchloridlösung eine ziemlich schnelle Ausscheidung des Goldes auf der negativen Elektrode. Durch Erwärmen wird es dehnbar. Es ist nicht nöthig, alkalische Lösungen anzuwenden, um ein dehnbares Metall ausgeschieden zu erhalten; aber man muss die Intensität des Stromes der Dichtigkeit der Zersetzungsflüssigkeit anpassen. Es herrscht nur ein Unterschied in der Zeit, die zur Ausscheidung des Metalls erfordert wird.

Silber. Die Beschaffenheit der Lösung muss wie beim Gold sein und ein hinreichend schwacher Strom zur Anwendung kommen. Es ist durchaus nothwendig zur positiven Elektrode Silber zu verwenden.

Platin. Hierbei ist es schwierig, die einzelnen Metalltheilchen vereinigt zu erhalten. Nimmt man eine neutrale, concentrirte Lösung und als negative Elektrode einen Platindraht, so scheidet sich an diesem das Metall, häufig in kleinen Warzen ab.

Im Allgemeinen scheiden sich also aus concentrirten Metalllösungen durch sehr schwache elektrische Ströme regelmässig zusammenhängende Massen aus.

Boedecker und Deichmann. **Darstellung von Wismuthsäure.**

Ann. Chem. Pharm. CXXIII. 61.

Die Verf. beobachteten, dass beim Vermischen einer Lösung von Wismuthnitrat mit einer concentrirten Cyankaliumlösung im Ueberschuss ein dunkelbraunes Pulver abgeschieden und die überstehende Flüssigkeit dunkelbraunroth gefärbt wurde.

In der Lösung fand sich kein Doppelcyanür, aber der Niederschlag zeigte nach vollständiger Reinigung von Cyanverbindungen die Zusammensetzung BiO_5+2HO.

Die Analyse wurde so ausgeführt, dass der bei 150° getrocknete Körper im Porzellanschiffchen in einem Glasrohr geglüht und trockne Luft darüber geleitet wurde. Das Wasser wurde in einem Chlorcalciumrohr aufgefangen. Nach Abzug des Gewichts von erhaltenem Wasser und rückständigem reinen Wismuthoxyd restirte die Menge des entwichenen Sauerstoffs. Aus dieser Gewichtsmenge ergiebt sich die Zusammensetzung

	Wismuthoxyd.	Sauerstoff.	Wasser.
gefunden:	87, 6	6, 0	6, 4
berechnet:	87,31	5,97	6,72

für die Formel BiO_5+2HO.[1])

Die Verf. schliessen ihre Mittheilung mit der Bemerkung, dass das angewandte Cyankalium zwar etwas cyansaures Kalium enthalten habe. Um zu sehen, ob cyansaures Kalium an der Bildung der Wismuthsäure betheiligt gewesen sei, wurde ein Gegenversuch mit cyansaurem Kalium gemacht; er zeigte, dass diese Annahme nicht zulässig sei.

---

1) Der lufttrockene Körper hatte beim Erhitzen auf 150° 2,48 Proc. Gewichtsverlust erlitten, den die Verf. für charakterlos erachten. Der Formel BiO_5+3HO würde ein Wasserverlust von 3,25 entsprechen, um auf die Zusammensetzung BiO_5+2HO zu kommen.

Notiz, betreffend die synthetische Bildung des Aethyläther's.

Von Prof. Dr. *A. Butlerow*.

In meinen Abhandlungen über die Verwandtschaft der mehraffinen Atome und über die von Guthrie entdeckten Derivate der Kohlenwasserstoffe $ЄnH_{2n}$ [1]) habe ich Versuche erwähnt, welche ich mit den einfachsten organischen Verbindungen angefangen habe, und welche nach meinen Erwartungen unter Andern, zu der synthetischen Bildung des Aethyläther's (bei der Einwirkung von Zinkmethyl auf monogechlorten Methyläther) führen konnten. Die Betrachtung der Verschiedenheit der Affinitätseinheiten eines Kohlenstoffatoms $Є^{IV}$ und die Hoffnung, diese Verschiedenheit experimentell aufzuklären, liegt diesen Versuchen besonders zu Grunde.

Nun ist aber einige Tage später, nachdem meine erste Abhandlung geschrieben wurde, von Lieben und Bauer der Wiener Akademie eine Mittheilung gemacht worden [2]), in welcher diese Chemiker ihre Versuche über die Einwirkung des Zinkäthyl's auf den *Monochlor-Aethyläther* beschreiben. Die Idee der synthetischen Bildung der höheren Homologen aus den niedrigeren hat auch zu diesen Versuchen die Veranlassung gegeben, nicht aber, wie ich glaube, die theoretische Betrachtung über die Affinitäten eines Kohlenstoffatoms. Diese Letztere fordert, dass man nicht die Moleküle mit $Є_2$, sondern die, welche Є enthalten, zu den Reactionen anwende. Aus diesem Grunde und da ich über meine angefangenen Versuche früher als Lieben und Bauer mittheilte, glaube ich das Recht zu haben, mir die Fortsetzung der Arbeit in der genannten Richtung, nämlich *nur mit den 1 Atom Kohlenstoff enthaltenden Verbindungen* vorzubehalten.

Kasan, den 6/18. Juli 1862.

---

1) Diese Zeitschrift V. 297 u. 304.

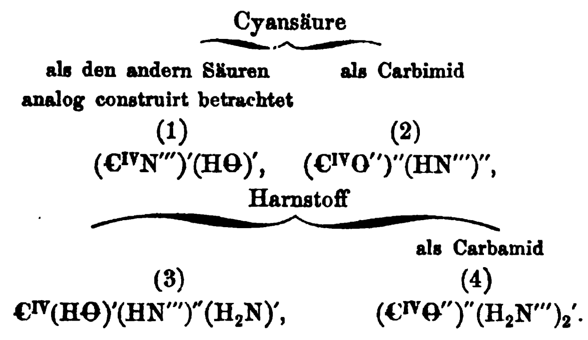
2) Ibid. S. 309.

Einiges über die Bildung der Harnstoffe.

Von Prof. Dr. *A. Butlerow.*

Bekanntlich haben Hofmann und Wurtz die interessante, aber bis jetzt meines Wissens unerklärte Thatsache gezeigt, dass den tertiären Aminen die Fähigkeit mit der Cyansäure und dem cyansauren Aether sich zu verbinden und Harnstoffe zu bilden abgeht. Im Nachstehenden glaube ich zeigen zu können, dass die von Erlenmeyer und mir ausgesprochenen Betrachtungen über die chemische Structur und die Verschiedenheit der Affinitätseinheiten eine ziemlich plausible Erklärung dieses Umstandes liefern können.

Werfen wir zunächst die Frage über die chemische Structur der Cyansäure und des Harnstoffs auf, so kann dieselbe auf zweierlei Art angenommen werden, wie es durch folgende Formeln versinnlicht werden kann:



Die Besprechung davon, welche von diesen Formeln die wahrscheinlichsten sind, kann ich jetzt bei Seite lassen, erlaube mir aber nur zu bemerken, dass wenn die chemische Structur der Cyansäure die durch die erstere Formel ausgedrückte ist, so kann möglicherweise die zweite Formel eine doch existirende, aber vorübergehende Phase ihrer Structur, welche z. B. bei dem Uebergange der Cyansäure in Kohlensäure und Ammoniak statthaben kann, ausdrücken. — Was den Harnstoff betrifft, so erklärt die Formel (3) einigermassen seine Monacidität durch die ungleiche Bedeutung der Stickstoffatome, die Formel (4) erscheint aber wahrscheinlicher, wenn man der Bildung des Harnstoffs bei der Einwirkung

des Phosgengases auf das Ammoniak gedenkt. Bei der Annahme der durch diese letzte Formel ausgedrückten chemischen Structur, müssen wir die Monacidität aus der ungleichen Bedeutung der zwei die Ammoniakreste $(H_2N)'$ bindenden Verwandtschaftseinheiten des Kohlenstoffs erklären, und man kann zufügen, dass die Annahme dieser Ungleichheit der 2 Affinitätseinheiten durch die Art der Einwirkung des Phosgengases auf Alkohol bekräftigt wird.

Nimmt man die Formel (1) für die Cyansäure an, so wird bei der Bildung des Harnstoffs aus der Cyansäure oder ihrer Aether bei der Einwirkung der Ammoniake, ungeachtet ob man Formel (3) oder (4) dem Harnstoffe zuschreibt, eine Affinitätseinheit des Stickstoffs der Cyansäure, welche vordem durch den Kohlenstoff gesättigt war, nun von Wasserstoff gebunden. Dasselbe gilt auch für den Fall, dass man der Cyansäure die Formel (2) und dem Harnstoffe die Formel (4) zuschreibt. Nimmt man für die erste Substanz die Formel (2) und für die zweite die Formel (3) an, so wird bei der Bildung des Harnstoffs ein Wasserrest gebildet, indem eine Affinitätseinheit des Sauerstoffs die des Kohlenstoffs verlässt und sich mit der Affinität des Wasserstoffs bindet.

In allen diesen Fällen bildet, wie es leicht einzusehen ist, ein Wasserstoffatom des hinzutretenden Ammoniaks, so zu sagen, einen Angriffspunkt für die Affinität des Stickstoffs oder des Sauerstoffs; nun ist aber diese Bedingung nur im Ammoniak, in einem primären oder secundären Amine, nicht aber in einem tertiären Amine, vorhanden. In diesem Letztern sind dagegen keine Wasserstoffaffinitäten mit dem Stickstoff gebunden, und ihre Rolle wird so zu sagen von den Affinitätseinheiten des den substituirenden Radicalen gehörenden Kohlenstoffs gespielt. Demnach wird es klar, dass für das Stickstoff- oder Sauerstoffatom in diesem letzten Falle keine Ursache mehr vorhanden ist den Kohlenstoff zu verlassen, da nun ihnen kein Wasserstoff, sondern wieder Kohlenstoff angeboten wird.

Kasan, den 6/18. Juli 1862.

Reboul. **Untersuchungen über das Acetylen und das Monobromacetylen.**

Compt. rend. LV. 186.

Verf. hat in seiner Mittheilung über die drei letzten Glieder der Reihe der gebromten Aethylenbromüre [1]) angegeben, dass sich bei dem Eintröpfeln von Monobromäthylenbromür in kochende alkoholische Kalilösung ausser Bibromäthylen ein Gasgemenge von Acetylen und Monobromacetylen bilde. Um dieses Gemenge von Alkohol und Bibromäthylen zu reinigen, lässt er dasselbe durch zwei oder drei zu Dreiviertel mit Wasser gefüllte Flaschen gehen, aus denen die Luft durch Kohlensäure verdrängt ist. Er fängt es dann über Quecksilber auf und nimmt daraus die Kohlensäure durch eine wässrige Kalilösung hinweg. Er theilt mit, dass sich das so gereinigte Gasgemenge bei Berührung mit der Luft erhitzt, ein phosphorisches Leuchten und weisse stark riechende bromwasserstoffhaltige Dämpfe erzeugt, ohne Kohle abzuscheiden. In reinem Sauerstoff detonirt es augenblicklich mit einer glänzenden purpurrothen Flamme, unter Bildung von Bromwasserstoff, Wasser, Kohlensäure und eines bedeutenden Rückstandes von Kohle. Von Brom wird es vollkommen absorbirt und erzeugt damit, wie a. a. O. mitgetheilt, $C_4H_2Br_4$ und C_4HBr_5 während reines Acetylen nur die erste dieser Verbindungen liefert, ohne bemerkbare Spuren der zweiten. Von ammoniakalischem Kupferchlorür wird das Gasgemenge vollständig absorbirt, indem das bromhaltige Gas nach folgender Gleichung zersetzt wird:

$$C_4HBr + 3Cu_2O = C_4HCu_2 + BrCu + 3CuO$$

Hierin erblickt der Verf. ein neues Mittel, sich grössere Quantitäten von Acetylen in kürzerer Zeit zu verschaffen. Das aus dem Niederschlag mit Salzsäure freigemachte Acetylen zeigt im Wesentlichen die Eigenschaften des Acetylens, welches Berthelot dargestellt hat, mit dem Unterschied jedoch, dass das bei der Einwirkung des Broms gebildete Bibromäthylenbromür etwa 6—8 Proc. einer krystallisirten Verbindung von der Zusammensetzung des Tribromäthylens enthält. Diese Abweichung glaubt der Verf. auf eine

1) Compt. rend. LIV. 1229, Diese Zeitschr. V. 402.

besondere Isomerie zurückführen zu können. — Es ist ihm nicht gelungen, das Bromacetylen vollkommen frei von Acetylen zu erhalten, aber er gewann ein Gemenge beider Gase, welches von dem ersteren 80—85 Proc. enthielt, während das ursprüngliche Gemenge nur ungefähr 40 Proc. enthält. Um dieses reichhaltigere Gemisch darzustellen, unterwarf der Verf. die schwere bromirte Flüssigkeit, welche sich auf dem Boden der Waschflasche bei der Bildung des ersten Gemenges angesammelt hatte, der Destillation in einem mit Kohlensäure gefüllten Apparate. Diese Flüssigkeit sei eine Lösung von Bromacetylen mit wenig Acetylen in Bibromäthylen. Die Destillation des Bibromäthylens beginnt bei 80°, vorher entweicht ein Gas, welches man von der Kohlensäure durch rasches Schütteln mit wässriger Kalilösung reinigt, dessen Volum 50—60 mal mehr beträgt als dasjenige der Flüssigkeit, aus welcher es sich entwickelt. Es entzündet sich von selbst an der Luft, brennt mit purpurrother Flamme und liefert Bromwasserstoff, Wasser, Kohlensäure und Kohle.

Das Bromacetylen, bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, wird bei einem Druck von nahezu drei Atmosphären flüssig; es ist ziemlich löslich in Wasser und sehr löslich in Bibromäthylen, welches bei 15° sein 50 — 60faches Volumen aufzunehmen scheint, während es nur 2 Volumen Acetylen löst. Da das erste Gasgemenge, welches 35—40 Proc Bromacetylen enthält, sich an der Luft nur unvollständig oxydirt, ohne eine Flamme zu zeigen und ohne Absatz von Kohle, während das Gemisch mit 80—85 Proc. Bromacetylen sich entflammt, so glaubt der Verf., die Selbstentzündlichkeit dem Bromacetylen zuschreiben zu dürfen. Nach diesen Untersuchungen bilden sich unter dem Einfluss von weingeistigem Kali aus Bromäthylenbromür drei verschiedene Producte, durch drei gleichzeitig stattfindende Reactionen:

1) *Bibromäthylen*, durch Ausscheidung von 1 Mol. Bromwasserstoff

$$C_4H_3Br_3 - HBr = C_4H_2Br_2$$

2) *Bromacetylen* durch Ausscheidung eines zweiten Moleküls Bromwasserstoff

$$C_4H_2Br_2 - HBr = C_4HBr.$$

3) *Acetylen* durch gleichzeitigen Verlust von Bromwasserstoff und Brom

$$C_4H_3Br_3 - HBr - Br_2 = C_4H_2$$

In diesem letzten Falle wirkt das Brom oxydirend auf den Alkohol, indem es Ameisensäure bildet, aber es entsteht keine Spur eines bromsauren Salzes.

Verf. hat sich überzeugt, dass man bei Anwendung von Bibromäthylenbromür gleich von vorneherein ein Gas erhält, welches sich an der Luft entzündet und mit purpurrother, stark russender Flamme verbrennt, aber auch dieses enthält noch geringe Mengen von Acetylen.

J. Bouis und *H. Carlet.* Bildung des Oenanthylalkohols.

Compt. rend. LV. 140.

Die Verff. haben ihre früheren Versuche zur Darstellung dieses Alkohols aus Oenanthol wieder aufgenommen und gesucht, die Eigenschaften des Oenanthyl- und Caprylalkohols festzustellen.

Der Oenanthyl- und Caprylaldehyd sind Körper von so verschiedenen Eigenschaften, dass es nicht möglich ist, sie zu verwechseln. Den Oenanthylalkohol stellten die Verff. dar, indem sie eine gwisse Menge reines Oenanthol in Eisessig lösten und dieses Gemisch mit Zink zusammenbrachten. Die Einwirkung des Wasserstoffs erleichterten sie noch dadurch, dass sie die Hitze des Wasserbads und einen gewissen Druck in Anwendung brachten.

Der nascirende Wasserstoff vereinigt sich mit dem Aldehyd und der gebildete Alkohol erzeugt mit Essigsäure Essigsäure-Oenanthyläther. Die Verff. haben diesen Aether erhalten, indem sie das Product der Reaction zuerst mit Wasser und dann mit saurem schwefligsaurem Natron behandelten, um den unverändert gebliebenen Aldehyd zu entfernen. Es schied sich dabei ein ölartiger auf dem Wasser schwimmender Körper ab, der unlöslich in Wasser, einen angenehmen fruchtartigen Geruch besass und gegen 180° siedete. Der Analyse zufolge hatte diese Flüssigkeit die Zusammensetzung des Essigsäure-Oenanthyläthers $C_{14}H_{15}O,C_4H_3O_3$.

Mit Kali behandelt, lieferte sie essigsaures Kali und Oenanthylalkohol. $C_{14}H_{16}O_2$.

Der so erhaltene Oenanthylalkohol ist eine farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit von einem an den des Caprylalkohols erinnernden Geruch. Er siedet ohne Zersetzung gegen 165° und seine Zusammensetzung stimmt mit der Formel $C_{14}H_{16}O_2$.

In gewöhnlicher Schwefelsäure löst sich der Oenanthylalkohol unter leichter Färbung auf; der Zusatz von Wasser scheidet hieraus nichts aus. Die saure Flüssigkeit mit Kalium-, Baryum- oder Calciumcarbonat gesättigt, liefert die entsprechenden oenanthylschwefelsauren Salze.

Der oenanthylschwefelsaure Baryt ist löslich in Wasser und Alkohol, er krystallisirt in glimmerartigen, fettig anzufühlenden Blättchen, die bei 100° noch keine Zersetzung erleiden. Die Analyse entsprach der Formel $S_2O_6,C_{14}H_{15}O,BaO$. Die Kali- und Kalksalze sind ebenfalls löslich in Wasser und Alkohol und von analoger Zusammensetzung. Durch Destillation über geschmolzenes Chlorzink entsteht aus dem Oenanthylalkohol eine sehr bewegliche, sehr leichte Flüssigkeit, die, unlöslich in Wasser, unter 100° siedet. Die Zusammensetzung und die Dampfdichte führen mit Bestimmtheit zu der Formel $C_{14}H_{14}$ = 4 Volumen Dampf. Es ist das Oenanthylen, das aus dem Oenanthylalkohol durch den Verlust von 2 Aeq. Wasser entsteht.

Alle diese Reactionen erlauben den Schluss, dass der Oenanthylaldehyd durch nascirenden Wasserstoff in Oenanthylalkohol übergeführt wird. Verff. versprechen noch weitere Mittheilungen, auch in Betreff des Caprylalkohols.

C. W. Blomstrand. **Vorläufige Notiz über die Oxydation organischer Substanzen mittelst Brom und Wasser.**

Ann. Chem. Pharm. CXXIII. 248.

Verf. wird durch die Abhandlung von L. Barth und H. Hlasiwetz [1]) veranlasst, eine Methode zur Oxydation organischer

1) Diese Zeitschrift V. 284.

Körper mitzutheilen, deren er sich schon im Anfange des vorigen Jahres bedient und die er bereits vorläufig auf eine Anzahl Substanzen angewandt hat.

Er behandelt den zu oxydirenden Körper in einem lose zugedeckten geräumigen Kolben mit Wasser und Brom, das nach und nach zugesetzt wird. Bei Einwirkung des directen Sonnenlichts geht die Reaction mehr oder minder schnell von Statten. Ob überhaupt oder nur in besondern Fällen, je nach den Eigenschaften der angewendeten Substanz, sich zuerst besondere Substitutionsproducte bilden, die später weiter zersetzt werden, lässt sich noch nicht mit Bestimmtheit sagen. Es bilden sich mittlerweile meistens saure Endproducte.

Wenn die Einwirkung nachgelassen hat, wäscht Verf., im Falle das Product schwer löslich ist, mit Wasser aus, sättigt dann mit Alkali und fällt auf die gewöhnliche Weise die Säure aus oder er dampft, wenn sich das Product leicht in Wasser löst, die erhaltene stark bromwasserstoffhaltige Flüssigkeit auf dem Wasserbade ab, bis die meiste Säure abgeraucht worden ist, sättigt die mit Wasser versetzte Lösung mit Alkali, oder lieber mit kohlensaurem Kalk, wodurch sich in manchen Fällen das betreffende Salz oder die Säure ganz rein und farblos erhalten lässt.

Verf. behandelte auf diese Weise Benzol, Toluol, Naphtalin, Phenylalkohol, Mannit, Zucker, Glycerin, Harnsäure, Albumin u. s. w. und erhielt gewöhnlich Säuren, von deren Eigenschaften er aber bis jetzt noch nichts angeben kann. Er behält sich die nähere Untersuchung in dieser Richtung vor. Mit Indigo, Azobenzid, Aceton hat er ebenfalls Versuche eingeleitet.

R. Rieth und *F. Beilstein.* Ueber ein einfaches Verfahren zur Darstellung des Zinkäthyls.

Ann. Chem. Pharm. CXXIII. 245.

Die Verff. haben die Darstellung von Zinkäthyl möglichst zu vereinfachen gesucht und sind zu folgender Verfahrungsart als der geeignetsten, gefahrlosesten und billigsten, gelangt.

Man bereitet sich zunächst eine Legirung von 4 Th. Zink mit 1 Th. Natrium, indem man das letztere zu dem in einem hessischen Tiegel bis zur lebhaften Destillation erhitzten Zink hinzufügt. Die gepulverte Legirung lässt sich in verschlossenen Gefässen lange Zeit unverändert aufbewahren.

„Man übergiesst nun in einem Kolben 1 Th. der gepulverten Legirung mit $1^1/_2$ Th. Jodäthyl. Ein doppelt durchbohrter Kork verbindet den Kolben einerseits mit einem aufwärts gehenden Kühler, andrerseits mit einem Kohlensäureentwicklungsapparate. Das andere Ende des Kühlers ist durch eine in Quecksilber tauchende Röhre verschlossen. Nachdem der Apparat mit Kohlensäure gefüllt ist, verschliesst man das Zuleitungsrohr der Kohlensäure und erwärmt den Kolben gelinde im Wasserbade. Nach einigen Stunden pflegt die Reaction beendet zu sein und man braucht nur noch das gebildete Zinkäthyl abzudestilliren und wenn nöthig zu rectificiren. Beides lässt sich mit dem Apparate selbst ausführen. Zu dem Ende entfernt man den Kolben vom Kühler und verschliesst ihn. Der Kühler wird hierauf umgewendet und mit einer Vorlage versehen. Die Vorlage ist durch einen doppelt durchbohrten Kork verschlossen, in welchen ein senkrechtes Rohr, das Kühler und Vorlage verbindet und ein rechtwinklig gebogenes Rohr eingeführt sind. Durch letzteres werden Kühler und Vorlage mit Kohlensäure gefüllt und der Apparat dann mit dem Zinkäthyl enthaltenden Kolben verbunden. Die Ausbeute entspricht fast der theoretischen Menge, obgleich sich während der ganzen Operation Gase entwickeln, welche durch das Quecksilber streichen. In diesem Gase konnten die Verff. eine grosse Menge Elayl nachweisen, wodurch es wahrscheinlich wird, dass etwas Zinkäthyl durch etwas überschüssiges Jodäthyl in der schon von Frankland beobachteten Weise zersetzt wird in Aethyl, Elayl und Aethylwasserstoff.“

J. Volhard. Ueber Sarkosin.

Ann. Chem. Pharm. CXXIII. 261.

Verf. hat durch Reaction von Methylamin und Monochloressigsäure Sarkosin dargestellt und drückt den Vorgang durch folgende Gleichung aus:

$$CO\begin{cases}CH_2Cl\\HO\end{cases} + \begin{matrix}CH_3\\H\\H\end{matrix}\Big\}N = HCl + CO\begin{cases}CH_2\\HO\end{cases}\left(\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\Big\}N\right)$$

Chloressigsäure Methylamin Sarkosin

und sagt das Sarkosin ist Methylamidoessigsäure [1])

Ausführung. Wird eine Lösung von Methylamin in chloressigsaurem Aethyläther im zugeschmolzenen Rohr auf 120 bis 130° erhitzt, so wird alles Chlor der Chloressigsäure zur Bildung von salzsaurem Methylamin verwendet. Nach dem Verflüchtigen des freien Methylamins wurde die stark gefärbte Flüssigkeit mit Barytwasser versetzt und so lange unter zeitweiser Ersetzung des verdampfenden Wassers in heftigem Sieden erhalten, bis kein Geruch nach Methylamin mehr bemerkbar war. Der Baryt wurde dann durch Schwefelsäure möglichst genau ausgefällt und das Filtrat auf dem Wasserbad zum Syrup verdampft. Dieser gesteht beim Erkalten zu einer Masse von Krystallnadeln, welche von einer braunen schmierigen Flüssigkeit durchdrungen sind. Man breitet die ganze Masse zwischen dicken Lagen von Fliesspapier aus und presst sie stark. Nach einigen Tagen findet man eine fast farblose körnige Krystallmasse, aus welcher man durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol reines salzsaures Sarkosin erhält.

Analyse:	Kohlenstoff	Wasserstoff
gefunden	29,32	6,80
berechnet	28,67	6,37

für die Formel $C_3H_7NO_2,HCl$.

Mit Platinchlorid erhielt Verf. ein prachtvolles Doppelsalz, dessen Eigenschaften vollkommen mit der Beschreibung dieses Salzes von Liebig [2]) übereinstimmen. Verf. erhielt auf einem Uhrglase einen Krystall, dessen Flächen 1/3 Zoll breit waren.

1) Vgl. Streckers Lehrb. d. org. Chemie.

2) Ann. Chem. Pharm. LXII. 318.

Analyse:	Wasser	Platin
gefunden	5,9 u. 6,2	31,44
berechnet	5,70	31,51

für die Formel: $C_3H_7NO_2,ClH,PtCl_2+H_2O$.

Freies Sarkosin erhielt Verf., indem er das salzsaure Salz in Wasser löste, mit kohlensaurem Silber zersetzte, filtrirte, das Filtrat mit Thierkohle behandelte, um etwas aufgelöstes Silber zu entfernen und im Wasserbad zum Syrup verdampfte. Es schieden sich daraus einige Tage lang Krystalle von Sarkosin ab, bis es zuletzt durch freiwillige Verdunstung völlig erstarrte.

Die Krystalle sind farblose durchsichtige rhombische Säulen von schwach süsslichem Geschmack, äusserst löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, bei 100° verändern sie ihr Aussehen nicht und in wenig höherer Temperatur schmelzen und sublimiren sie unzersetzt.

Analyse:	Kohlenstoff	Wasserstoff
gefunden	40,27	8,07
berechnet	40,45	7,86

für die Formel: $C_3H_7NO_2$.

Bringt man einen Krystall in eine kaltgesättigte Lösung von Sublimat, so löst er sich rasch auf und nach einigen Minuten sieht man die Flüssigkeit von einer Masse feiner durchsichtiger Nadeln durchzogen.

Verf. verspricht die nähere Beschreibung der Verbindungen und Zersetzungen des Sarkosins in der Kürze folgen zu lassen und hofft über die künstliche Darstellung des Kreatins und Kreatinins Näheres mittheilen zu können.

J. Stenhouse. Ueber Larixinsäure, einen krystallisirbaren flüchtigen Bestandtheil der Rinde des Lerchenbaums (*Pinus Larix L.*).

Ann. Chem. Pharm. CXXIII. 191.

Darstellung. Die Rinde des Lerchenbaums [1]) wird klein zerschnitten, 24 Stunden lang mit Wasser bei 80° digerirt, die tief

1) Die Rinde alter Lerchenbäume enthält sehr wenig Larixinsäure, aber die Rinde der dünnen Zweige und der Lerchenstämme, welche nur 20—30

röthlichbraune Flüssigkeit digerirt man mit einer neuen Quantität Lerchenbaumrinde und erhitzt dann den Aufguss vorsichtig in einer offenen Porzellanschale bei 80° bis er Syrupdicke angenommen hat. Dieser Syrup wird portionenweise in Glas- oder Porzellanretorten oder am besten in einem silbernen Destillationsgefässe [1]) der Destillation unterworfen. Man lässt den Hals des Destillationsgefässes in eine gläserne Vorlage münden, in welche schon mit den ersten Portionen des Destillats Larixinsäure übergeht. Diese erscheint aber in reichlicherer Menge beim Fortschreiten der Destillation und bildet gewöhnlich grosse flache Krystalle, die sich an den Seiten und am Halse der Vorlage absetzen. Die überdestillirte Flüssigkeit, welche den grössten Theil der Larixinsäure enthält, ist in kleinen, flachen Schalen vorsichtig bei etwa 60° C. zu concentriren; ist so der grössere Theil des Wassers verdampft, so überlässt man die Flüssigkeit besser der freiwilligen Verdunstung, weil sich sonst ein zu grosser Theil der Säure mit den Wasserdämpfen verflüchtigt. Aus einer sehr concentrirten Lösung von Larixinsäure erhält man beim Stehen bräunlichgelbe Krystalle, die man zwischen Fliesspapier presst und aus wenig Wasser umkrystallisirt. Ganz rein erhält man die Säure durch zweimalige Sublimation zwischen zwei Uhrgläsern im Sandbade oder selbst im Wasserbade, da sie schon bei 93° C. sublimirt.

Eigenschaften. Die Larixinsäure bildet schöne weisse schiefrhombische Krystalle, welche oft länger sind als ein Zoll, starken silberartigen Glanz zeigen und der Benzoesäure ähnlich sehen. Sie sublimirt bei 93°, schmilzt bei 153°. In wässriger Lösung verflüchtigt sie sich schon bei gewöhnlicher Temperatur. Der Geruch dieser Lösung ist süsslich, aber der der sublimirten Säure schwach brenzlich; Geschmack schwach bitter und adstringirend Sie röthet

---

Jahre alt sind, enthält sie in beträchtlicher Menge. Aus dem concentrirten Syrup wird mehr Larixinsäure erhalten als Oxyphensäure aus dem gleichen Gewicht Catechu.

1) Eiserne Retorten müssen vermieden werden, da bei der Destillation Essigsäure entsteht, welche durch Bildung von essigsaurem Eisen und Umsetzung desselben mit der Larixinsäure diese zerstört. Verf. schlägt vor, bei dem Mangel eines silbernen Apparats, die Destillation in einer geräumigen Florentinerflasche vorzunehmen.

Lackmuspapier sehr schwach, ein einziger Tropfen Kali oder Ammoniak macht eine grosse Menge Larixinsäurelösung alkalisch reagirend. Sie ist sehr leicht löslich in siedendem Wasser und in 87,88 Th. Wasser von 15°. Die Löslichkeit in kaltem Wasser wird sowohl durch Zusatz von Säuren als von Alkalien vermehrt. Sie löst sich auch in kaltem Alkohol, aber viel reichlicher in heissem. Die aus Alkohol ausgeschiedenen Krystalle sind dicker und deutlicher ausgebildet, als die aus dem Wasser. In Aether löst sie sich nur wenig und scheidet sich daraus in stark glänzenden Krystallen ab. Sie entzündet sich leicht und verbrennt mit heller Flamme ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

Analyse.	Kohlenstoff			Wasserstoff		
	I	II	III	I	II	III
gefunden	57,13	57,06	57,09	50,4	5,09	5,04
berechnet		57,14			4,77	

Für die Formel $C_{20}H_{10}O_{10}$, welche der Verf. als wahrscheinlichstes Multiplum von C_2HO angenommen hat.

Salze. Mit *Ammoniak* bildet die Larixinsäure in wässriger Lösung eine gelbe Flüssigkeit, aus der sich beim Verdunsten im Vacuum über Schwefelsäure unveränderte Säure ohne den geringsten Ammoniakgehalt ausschied. Mit *Kali* bildet sie ebenfalls eine gelbliche Lösung, die im Vacuum lange platte stark glänzende Krystalle von röthlich brauner Farbe absetzt. Als dieselben nach dem Auspressen zwischen Fliesspapier im leeren Raume umkrystallisirt wurden, bildeten sich noch dunkler gefärbte Krystalle. Diese Verbindung ist so schwach, dass sie durch Kohlensäure zersetzt wird. Ihr Kaligehalt ist bedeutend, aber es gelang dem Verf nicht, sie von constanter Zusammensetzung zu erhalten.

Eine Lösung von Larixinsäure giebt weder mit *Kalk*wasser, noch mit Zuckerkalklösung einen Niederschlag.

Wird eine Lösung von kaustischem *Baryt* zu einer concentrirten wässrigen Lösung der Säure hinzugefügt, so dass die letztere im Ueberschuss bleibt, so scheidet sich ein voluminöser, durchscheinender gallertartiger Niederschlag aus, der dem Thonerdehydrat sehr ähnlich ist. Er löst sich in kaltem Wasser wenig, in siedendem sehr leicht und scheidet sich daraus beim Erkalten wieder

ab. Durch Kohlensäure wird die Verbindung leicht zersetzt. Im luftleeren Raum über Schwefelsäure getrocknet, ergab dieselbe als Mittel von 2 Versuchen 34,92 Proc. Baryt.

Eine Lösung von Larixinsäure giebt weder mit basischem noch mit neutralem essigsauren *Blei* einen Niederschlag; ebenso nicht mit salpetersaurem *Silber*, auch wenn dasselbe Ammoniak enthält. Beim Kochen scheidet sich aber aus letzterer Lösung pulveriges Silber ab.

Mit *Platinchlorid* bildet sich auch beim Erhitzen kein Niederschlag.

Alkalische *Kupfer*lösung wird von der Säure nicht reducirt. Kupfersalze werden smaragdgrün gefärbt.

Manganchlorür bewirkt weder Färbung noch Fällung. *Eisen*vitriol bildet eine bräunlichrothe Lösung, die beim Stehen heller roth wird, ähnlich wie meconsaures Eisen. *Eisenoxyd*salze liefern eine schöne Purpurfärbung, die sehr beständig ist und auch beim Verdünnen erhalten bleibt. Auf neutrales salpetersaures *Quecksilberoxydul* wirkt Larixinsäure in der Kälte nicht ein und beim Erhitzen wird kein Quecksilber abgeschieden.

In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich, ohne eine gepaarte Verbindung zu bilden. Beim Kochen mit chlorsaurem Kali und Salzsäure wird sie zwar zersetzt, aber ohne Chloranil zu erzeugen. Mit unterchlorigsaurem Kalk erleidet sie keine Färbung, durch Salpetersäure wird sie zersetzt unter Bildung von Oxalsäure als einzigem Product. Brom entwickelt Bromwasserstoff und bildet ein nicht krystallisirbares Harz.

Verf. hat in der Rinde von *Abies excelsa* und *Pinus sylvestris* keine Larixinsäure nachweisen können. Er glaubt sie der Oxyphensäure und Pyrogallussäure zurechnen zu dürfen. Sie ist weniger leicht oxydirbar als die Oxyphensäure, und verflüchtigt sich bei viel niedrigerer Temperatur als die beiden genannten Säuren, von welchen sie sich auch noch darin unterscheidet, dass sie in der Natur fertig gebildet vorkommt, was Verf. daraus schliesst, dass auch die bei der Destillation eines verdünnten Aufgusses von Lerchenrinde übergehende Flüssigkeit mit Eisenoxydsalz eine tief purpurne, sehr beständige Färbung hervorbringt.

A. Rommier u. Ed. Bouilhon. **Bildung der Homologen des Chinons durch Oxydation der sauren Steinkohlenöle bei Gegenwart von Schwefelsäure.**

Compt. rend. LV. 214.

Die Bildung des Chloranils (Perchlorchinons) durch die Einwirkung von Chlor auf Phenylhydrür oder Phenylsäure hat die Verff. veranlasst, zu versuchen, ob sich nicht durch Oxydation des Phenylhydrürs bei Gegenwart von Säuren direct Chinon erhalten lasse. Als sich diese Vermuthung nicht bestätigt hatte, so versuchten sie dieselbe Reaction mit den Homologen des Phenylhydrürs, dem Phloryl- und Kresylhydrür, und erhielten in der That Homologe des Chinons. Sie setzten das Gemenge von Hydrüren, welches bei der Destillation von unreiner Phenylsäure zwischen 195° und 220° übergeht, der Wirkung von oxydirenden Gemischen bei Gegenwart von Schwefelsäure aus. Zwei Theile dieses Gemenges wurden mit drei Theilen käuflicher Schwefelsäure gemischt, nach 24 Stunden mit dem sechsfachen Volumen Wasser verdünnt und in einer geräumigen Retorte mit chromsaurem Kalium oder besser mit Braunstein destillirt. Sie erhielten im Destillat eine gelbgefärbte Flüssigkeit, gemengt mit gelben Tropfen, welche bald erstarrten. Dieser gelbe Körper sei ein Homologes des Chinons und stelle sich unter zwei isomeren Modificationen dar, die die Verff. *Phloron* und *Metaphloron* nennen.

Phloron. Die Verff. sammelten den gelben Körper auf einem Filter, pressten ihn zwischen Fliesspapier, um eine ölige Substanz davon zu entfernen und krystallisirten ihn aus Wasser von 60° um. Bei dieser Temperatur schmilzt und löst sich vorzugsweise das Phloron, und krystallisirt beim Erkalten in langen gelben Nadeln, welchen kleine Krystalle von Metaphloron anhängen, die sich zum grössten Theil mechanisch trennen lassen. Zur vollständigen Reinigung davon bedurfte es mehrfachen Umkrystallisirens. Das Phloron ist in Alkohol löslich, wenig löslich in kaltem, löslicher in Wasser von 60°, aus welchem es beim Erkalten in dünnen, biegsamen Nadeln krystallisirt, die die ganze Dimension des Gefässes einnehmen. Es besitzt einen jodähnlichen Geruch, welcher an den des Chinons er-

innert. In trockenem Zustande schmilzt es gegen 60°—62°, mit Wasser gekocht, verflüchtigt sich ein Theil mit den Wasserdämpfen, ein anderer Theil zersetzt sich unter Schwärzung. Eine Lösung von Phloron bräunt sich bei Gegenwart von Alkali und Ammoniak; Säuren fällen daraus braune Flocken. Schweflige Säure reducirt das Phloron und entfärbt seine Lösung. Diese hinterlässt beim Abdampfen einen krystallisirbaren, sehr leicht in Wasser löslichen Körper, wie die Verff. meinen, ein Homologes des Hydrochinons. Gewöhnliche kalte Salpetersäure löst das Phloron auf und Wasser schlägt es wieder nieder. Salzsäure färbt es roth und scheint sich damit zu verbinden. Es wirkt nicht auf das polarisirte Licht.

Metaphloron. Das bei 60° ungelöst gebliebene Metaphloron wurde in Wasser von 90° gelöst und schied sich beim Erkalten in kleinen Nadeln aus, welche zur vollständigen Reinigung noch einmal umkrystallisirt wurden. Es ist etwas löslicher in heissem als in kaltem Wasser und hat einen, dem des Phlorons ähnlichen Geruch; es schmilzt bei 125° und zeigt mit Säuren und Alkalien dieselbe Reaction wie das Phloron.

Analyse	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff
gefunden für Phloron	70,05	5,90	24,05
„ „ Metaphloron	69,86	6,025	24,114
berechnet	70,58	5,88	23,54

für die Formel $C_{16}H_8O_4$.

Die Verff. halten es für wahrscheinlich, dass das Metaphloron einem Multiplum dieser Formel entspricht.

C. Zwenger und *F. Dronke.* Ueber das Rutin [1])

Ann. Chem. Pharm. CXXIII. 145.

Die Verff. haben die Glucoside aus der Gartenraute (*Ruta graveolens L.*) und aus den Cappern (den Blüthenknospen von *Capparis spinosa L.*) einer neuen Untersuchung unterworfen und gefunden, dass dieselben untereinander identisch, aber von Quercitrin

1) Vgl. diese Ztschr. V. 359.

und Robinin verschieden sind. Sie behalten deshalb für dieses Glucosid den ursprünglich von Weiss gegebenen Namen Rutin bei.

Darstellung von Rutin.

„Aus der getrockneten und zerschnittenen *Gartenraute* lässt sich durch kochendes Wasser das Rutin zwar leicht ausziehen, aber selbst nach Monate langem Stehen scheidet sich aus der concentrirten Lösung dasselbe nicht ab. Man kocht desswegen am sichersten die Blätter nach der Vorschrift von Weiss mit Essig aus und lässt die filtrirte und stark eingedampfte Lösung längere Zeit ruhig stehen, wo dann das Rutin sich nach und nach in höchst unreinem Zustande krystallinisch ausscheidet. Die Reindarstellung des Rutins bietet aber desswegen einige Schwierigkeiten dar, weil eine dunkelgrünliche harzige Masse nur ausserordentlich schwer durch Umkrystallisiren zu entfernen ist, obgleich sie bei jedem neuen Auflösen in Wasser, Weingeist oder Essigsäure zum Theil ungelöst zurückbleibt. Nur dadurch, dass wir das wiederholt umkrystallisirte Rutin nach derselben Methode, wie wir sie bei der Darstellung des Quercitrins [1]) angewandt haben, behandelten, gelang es uns, dasselbe von dieser Verunreinigung zu befreien. Es konnten nämlich aus der weingeistigen Rutinlösung nach dem Ansäuern mit Essigsäure und nach dem Filtriren des dadurch gewöhnlich entstehenden Niederschlages mittelst neutralen essigsauren Bleioxyds die Unreinigkeiten ziemlich vollständig ausgefällt werden, während das Rutinbleioxyd [2]) in Lösung blieb. Nach dem Entfernen des Niederschlages ward das Blei durch Schwefelwasserstoff ausgeschieden und das Filtrat auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Die eingedampfte Masse wurde dann so lange wiederholt aus kochendem Wasser umkrystallisirt, bis sie sich ohne jeden Rückstand löste und beim Erkalten nur rein gelbe, keinen Stich in das Grünliche zeigende Krystalle lieferte.

Das so dargestellte Rutin war aber auffallender Weise trotz des öfteren Umkrystallisirens immer noch mit einem Körper in

1) Annal. Chem. Pharm. Suppl. I, 257.

2) Soll wohl Rutin heissen. Siehe S. 498.

sehr geringer Menge verunreinigt, der demselben hartnäckig anhaftete und der nach seinen Eigenschaften dem Cumarin in hohem Grade ähnlich, wenn nicht mit demselben identisch ist [1])."

Die Verff. lassen es dahin gestellt sein, ob dieser Körper das Rutin immer begleitet. Sie haben ihn bei verschiedenen Darstellungen, trotzdem dass die Gartenraute aus verschiedenen Quellen bezogen war, regelmässig angetroffen.

„Aus den *Cappern* lässt sich dagegen das Rutin viel leichter gewinnen, da es sich aus der eingedampften wässerigen Abkochung schon ziemlich rein, ohne die bei der Gartenraute störende harzartige Masse ausscheidet, aber die Ausbeute ist hier eine unsichere, weil nicht alle Sorten des Handels dasselbe in gleich erheblicher Quantität enthalten. Um es rein darzustellen, wurde das wiederholt umkrystallisirte Rutin in heissem Wasser gelöst, der Flüssigkeit mit Vorsicht einige Tropfen neutrales essigsaures Bleioxyd, um die Unreinigkeiten auszufällen, zugesetzt und das Filtrat auf die oben angegebene Weise behandelt. Bei dem Zusatz von essigsaurem Bleioxyd ist es wesentlich nothwendig, einen Ueberschuss zu vermeiden, weil sonst auch *Rutinbleioxyd ausgefällt* werden würde.

Eigenschaften. Das reine Rutin ist in kaltem Wasser kaum löslich, in kochendem dagegen löst es sich mit blassgelber Farbe, die durch Zusatz von verdünnten Säuren alsbald wieder verschwindet, leicht auf. Beim Erkalten wird es in hellgelben, schwach seidenglänzenden feinen Nadeln, die dem Robinin durchaus gleichen, rasch wieder ausgeschieden. Bei einiger Concentration erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei. Die wässerige Lösung zeigt einen im Anfang schwach adstringirenden, später salzigen Geschmack. In kochendem Alkohol löst es sich leicht, die Lösung scheidet aber nur beim allmäligen Verdunsten des Alkohols Krystalle ab. In Aether ist es unlöslich. Weder die wässerige, noch die weingeistige Lösung besitzt eine saure Reaction.

---

1) Durch Vergleichung mit aus Tonkabohnen dargestelltem reinen Cumarin ergab sich, dass dieses bei 67° schmolz, während der mit dem Rutin vorkommende Körper noch nicht bei 100° geschmolzen war.

Das blaue Lackmuspapier wird durch die gelbe Farbe des gelösten Rutins nur grün gefärbt.

Das krystallisirte Rutin ist wasserhaltig und verliert einen Theil dieses Wassers bei 100° C., während ein weiterer Theil, ähnlich wie bei dem Quercitrin, erst bei 150 bis 160° C. entweicht. Bei 190° fängt es an zusammenzusintern und schmilzt bei noch etwas höherer Temperatur zu einer gelben zähen Flüssigkeit, die beim Erkalten amorph erstarrt und mit Wasser übergossen dasselbe wieder bindet. Bei stärkerem Erhitzen tritt unter Zersetzung und Ausscheidung von Kohle der Geruch nach verbranntem Zucker ein. Unter den Destillationsproducten findet sich Quercetin.

Kupferoxydkali wird durch Rutin nicht reducirt. Es scheidet sich zwar beim anhaltenden Kochen mitunter ein flockiger, gelblich gefärbter Niederschlag in sehr geringer Menge aus, der aber kein Kupferoxydul enthält. Dagegen erfährt salpetersaures Silberoxyd und Goldchlorid leicht, schon in der Kälte, eine Reduction. In reinen und kohlensauren Alkalien löst sich das Rutin mit gelber Farbe auf. Die Lösungen färben sich gewöhnlich an der Luft dunkler, namentlich tritt diese Farbenveränderung bei einer ammoniakalischen Lösung rasch ein. Mit Eisenchlorid erhält man eine intensiv dunkelgrüne Färbung, die in wässeriger Lösung beim Kochen rothbraun wird. Auch Eisenchlorür erzeugt eine braunrothe, einen Stich in das Grünliche zeigende Färbung. Durch Salpetersäure wird das Rutin beim Kochen, ähnlich wie das Quercitrin vorzugsweise in Oxalsäure umgewandelt.

Durch neutrales essigsaures Bleioxyd wird eine wässerige Auflösung des Rutins nur dann als ein orangegelber Niederschlag ausgefällt, wenn ersteres im Ueberschuss vorhanden ist, während weingeistige Lösungen sogleich eine solche Fällung erzeugen. Diese Niederschläge besitzen aber keine constante Zusammensetzung, denn die bei 100° C. getrockneten, von verschiedenen Darstellungen erhaltenen Verbindungen gaben 38,80 pC., 39,73 pC., 40,94 pC., 42,00 und 42,10 pC., 47,09 pC., 48,11 pC., Blei, während Bornträger 43,57 pC. und Rochleder und Hlasiwetz 41,41 pC. Blei fanden.

Weiss sowohl wie Bornträger haben das aus der Garten-

raute gewonnene Rutin wohl nicht ganz rein in Händen gehabt; wenigstens stimmen viele ihrer Angaben mit den unserigen nicht überein. So soll z. B. das Rutin durch eine eigenthümliche grüngelbe Farbe sich auszeichnen, nur ausserordentlich schwer aus Wasser krystallisiren, Kupferoxydsalze grün niederschlagen und in weingeistiger Lösung nicht nur eine entschieden saure Reaction besitzen, sondern auch durch eine alkoholische Chlorcalciumlösung dunkelgrün gefällt werden: alles Eigenschaften, die dem reinen Rutin nicht zukommen."

Analyse: gefunden	aus Raute			aus Cappern	
	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	49,76	49,45	49,11	49,56	49,58
Wasserstoff	5,34	5,65	5,57	5,40	5,45
Sauerstoff	44,90	44,90	45,32	45,04	44,97
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Daraus berechnet sich die Formel $C_{50}H_{32}O_{34}$, welche in 100 Theilen giebt:

	Berechnet		gefunden		
			Mittel aus 5 Analysen (Zw. u. Dr.)	Mittel aus 2 Analysen Bornträger	Rochleder und Hlasiwetz
50 Aeq. Kohlenstoff	300	49,66	49,49	50,30	50,15
32 Aeq. Wasserstoff	32	5,29	5,48	5,60	5,70
34 Aeq. Sauerstoff	272	45,05	45,03	44,10	44,15
	604	100,00	100,00	100,00	100,00

Das lufttrockene Rutin hat beim Erhitzen auf 100° C. 1 Aequivalent Wasser verloren, denn die Formel $C_{50}H_{32}O_{34}$ + aq. verlangt 1,47 pC. Wasserverlust [1]).

Der Grund, wesshalb das aus Cappern gewonnene Rutin einen etwas grösseren Wasserverlust zeigte, liegt wahrscheinlich darin, dass sich dasselbe feiner krystallisirt ausgeschieden hatte und in Folge dessen hygroscopischer war.

Das Quercitrin verliert unter denselben Verhältnissen 5,86 pC. und das Robinin 14,45 pC. Wasser.

---

1) Die Verff. fanden bei Rutin aus Raute: 1,71; 1,67; 1,45; 1,64; 1,67.
" " " Cappern 2,13; 2,17; 2,06.

Das bei 100° getrocknete Rutin verlor durch anhaltendes Trocknen bei 150 bis 160°:

das aus Raute 5,92%

das aus Cappern 5,66 und 5,60%

Einem Verlust von 4 Aeq. Wasser entsprechen 5,96%.

Die Elementaranalyse des bei 150 bis 160° getrockneten Rutins ergab:

	Kohlenstoff		Wasserstoff		
	aus Cappern		aus Raute	— aus Cappern	
gefunden	52,66	—	5,04	— „	5,00
berechnet	52,81			4,92	

für die Formel $C_{50}H_{28}O_{30}$.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren erfährt das Rutin ganz in ähnlicher Weise wie das Quercitrin und Robinin leicht eine Spaltung. Es bildet sich Zucker und Quercetin, welches letztere sich aus der verdünnten Lösung ziemlich vollständig bei längerem Stehen ausscheidet. Durch Emulsin wird eine solche Spaltung nicht hervorgerufen.

Quercetin.

Das ausgeschiedene Quercetin besass alle physikalischen und chemischen Eigenschaften, die wir in unserer oben erwähnten Abhandlung specieller angeführt haben, so genau, dass über die Identität desselben kein Zweifel herrschen konnte. Wir wollen bei dieser Gelegenheit übrigens nochmals hervorheben, dass das Quercetin, den Angaben anderer Chemiker entgegen, auf Kupferoxydkali in hohem Grade reducirend wirkt [1]).

Das bei höherer Temperatur getrocknete, direct aus Quercitrin dargestellte Quercetin gab früher genau dieselben Zahlen, wie das aus Rutin, entsprechend der Formel $C_{26}H_{10}O_{12}$.

Zucker.

In der durch Spalten einer wässerigen Lösung des Rutins mittelst verdünnter Schwefelsäure erhaltenen Flüssigkeit wurde nach Entfernen des ausgeschiedenen Quercetins die Schwefelsäure mit

1) Vgl. die Abhandlung von Stein diese Ztschr. V. S. 366.

kohlensaurem Baryt neutralisirt und das Filtrat auf dem Wasserbad eingedampft. Durch Lösen des Rückstandes in Alkohol und Fällen mit Aether erhielt man einen beinahe farblosen Syrup, der unter keiner Bedingung krystallisirt erhalten werden konnte. Er reducirte schon in der Kälte Kupferoxydkali, gab mit Salpetersäure gekocht nur Oxalsäure und konnte durch Hefe ebensowenig wie der Robinin- oder Quercitrinzucker in geistige Gährung versetzt werden. Eine ziemlich concentrirte Lösung des Zuckers zeigte nach den durch Dr. A. Wüllner angestellten Versuchen im Soleil'schen Apparat keine Drehung der Polarisationsebene.

Dieser Zucker unterscheidet sich also von dem Robininzucker, mit dem er sonst die grösste Aehnlichkeit hat, nur durch die Unfähigkeit, bei der Oxydation mit Salpetersäure Pikrinsäure zu liefern, während er von dem Quercitrinzucker durch die mangelnde Eigenschaft zu krystallisiren unterschieden ist.

Dem bei 100° C. getrockneten Rutin kommt nach unseren Analysen die Formel $C_{26}H_{10}O_{12} + 2(C_{12}H_9O_9) + 4\ HO$ zu, welche letzteren 4 Aequivalente Wasser bei einer Temperatur von 150 bis 160° C. ausgetrieben werden können. Das lufttrockene Rutin enthält aber noch ein weiteres Aequivalent Wasser, welches schon bei 100° C. entweicht. Beim Spalten muss demnach die bei 100° C. getrocknete Substanz nach der obigen Formel 43,37 pC. Quercetin liefern. Die Verff. erhielten

aus dem Rutin aus Raute 42,06%; 39,24% und 43,25%.
aus dem Rutin aus Cappern 43,03% Quercetin.

Die Spaltungsversuche, welche mit grosser Sorgfalt angestellt wurden, lieferten also Zahlen, die mit der berechneten Quantität, so gut wie es unter diesen Umständen möglich ist, übereinstimmen.

Das Rutin hat sowohl mit dem Quercitrin als mit dem Robinin in vielen seiner Eigenschaften eine so grosse Aehnlichkeit, dass eine Verwechslung leicht eintreten kann. Die Lösungen des Quercitrins und Rutins z. B. zeigen gegen Reagentien beinahe vollkommen gleiches Verhalten, während dagegen die meisten physikalischen Eigenschaften dieser beiden Körper so verschieden sind, dass dadurch mit Sicherheit eine Unterscheidung möglich ist; diess gilt namentlich von der Krystallform, dem Schmelzpunkt und der Lös-

lichkeit in Wasser. Im Vergleich zum Robinin findet dagegen ein umgekehrtes Verhältniss statt. Hier zeigt die Krystallform, der Schmelzpunkt und die Löslichkeit in Wasser kaum eine Differenz, während das Verhalten gegen neutrales essigsaures Bleioxyd und eine alkalische Kupferoxydlösung dennoch leicht eine Unterscheidung zulässt. Rutin wird durch ersteres Reagens gefällt und durch letzteres nicht reducirt, beim Robinin findet das Gegentheil statt.

Die Formeln des von uns untersuchten Robinins, Quercitrins und Rutins stehen zu einander in einem sehr einfachen Verhältniss und zeigen namentlich, dass der hauptsächliche und wesentliche Unterschied nur in den verschiedenen Kohlenhydraten liegt, die mit dem Quercetin verbunden sind:

Quercitrin	$C_{26}H_{10}O_{12}$	+	$C_{12}H_{8}O_{8}$	+	6 aq.
Rutin	$C_{26}H_{10}O_{12}$	+	$2\,(C_{12}H_{9}O_{9})$	+	5 aq.
Robinin	$C_{26}H_{10}O_{12}$	+	$2\,(C_{12}H_{10}O_{10})$	+	11 aq.

Dr. E. Wiederhold. **Ueber die Zersetzung des chlorsauren Kalis bei niederer Temperatur durch Braunstein, eine sogenannte katalytische Erscheinung.**

Pogg. Ann. CXVI. 171.

Verf. hat die katalytische Wirkung der folgenden Substanzen auf die Sauerstoffentwicklung aus chlorsaurem Kali näher untersucht.

1) Des schwarzen Manganhyperoxyds, durch Schmelzen von kohlensaurem Manganoxydul und chlorsaurem Kali bereitet.
2) Des braunen Manganhyperoxyds aus Manganchlorür mit Chlorkalk auf nassem Wege dargestellt.
3) Des Kupferoxyds, durch Kochen einer Kupfervitriollösung mit überschüssigem Kali erzeugt.
4) Des gepulverten, natürlich vorkommenden Braunsteins.
5) Des Platinschwarzes, aus Platinchlorid in alkalischer Lösung durch Zucker reducirt.
6) Des Bleihyperoxyds, durch Behandeln von Mennige mit Salpetersäure erhalten.

Die Mischungen wurden in allen Fällen aus 1 Gewichtstheil chlorsauren Kalis und $1^1/_2$ Gewichtstheil des betreffenden Körpers dargestellt.

„Die Bereitung der Mischungen geschah auf die Weise, dass die genau gewogenen Mengen mit Wasser befeuchtet und in einer Achatschale gemengt, die Masse nachher im Wasserbade getrocknet und zum zweiten Male innig zerrieben wurde. Zahlreiche Versuche ergaben, dass nur auf diese Weise sich in der Sauerstoffentwicklung gleich verhaltende Mischungen erzielt werden konnten. Wahrscheinlich verhindert die Adhäsion der Luft zu den feinen pulverförmigen Körpern, dass wenn man sie trocken zusammenreibt, eine innige und gleichmässige Mischung erfolgt.

Von den Mischungen wurde jedes Mal 1 Grm. zu den Versuchen verwendet. Die Substanz wurde in $3^1/_2''$ lange Gläschen von $1^1/_2''$ Durchmesser gebracht und in einem flüssigen Metallbade, welches aus Rose'scher Metalllegirung bestand, die in einem kleinen aus Eisenblech gerfertigten Tiegel sich befand, durch eine Spirituslampe erwärmt. Die Temperatur des Bades wurde durch ein in dasselbe gesenktes genau bis zu 340° C. graduirtes Thermometer beobachtet. Diese Einrichtung, auf welche ich nach längerem Durchprobiren verfiel, bewährte sich sehr gut. Man erhält eine vollkommen gleichmässige, leicht zu regulirende Temperatur, die bis auf 400° C. gesteigert werden kann, ohne die bekannten Nachtheile und Unannehmlichkeiten anderer Bäder zu besitzen. Sie dürfte sich desshalb, beiläufig bemerkt, noch für viele andere Zwecke empfehlen.

Die Sauerstoffentwicklung wurde durch glimmende Spänchen beobachtet, die in entsprechenden Zeitabschnitten in das Gläschen dicht über die Oberfläche der Mischung gehalten wurden. Diese Prüfungsmethode erwies sich ebenfalls vollkommen ausreichend, indem schon sehr geringe Mengen Sauerstoff durch die veränderte Lichtintensität des glimmenden Endes wahrgenommen werden konnten. Man muss nur von Zeit zu Zeit durch Einblasen von Luft die in dem obern Theil des Gläschens befindlichen Kohlenwasserstoffe entfernen, weil das glimmende Ende in dieselben gebracht

erlischt, wodurch der in einer tiefer liegenden Schicht etwa enthaltene Sauerstoff sich der Beobachtung entziehen kann.

Die Temperaturen, bei welchen Sauerstoff entwickelt wird, sind nicht genau bis zu einem Grade angegeben, weil mir eine solche Angabe, bei so hohen Temperaturen durch ein Quecksilberthermometer gemessen, doch ohne Werth erscheint, während die angeführten Gränzbestimmungen zur Vergleichung sich vollkommen ausreichend erweisen.

	Es entwickelt Sauerstoff
die Mischung von chlors. Kali mit schwarzem Mangansuperoxyd bei	200 bis 205° C.
do. mit braunem Mangansuperoxyd bei	200 „ 205° C.
do. mit Kupferoxyd bei	230 „ 235° C.
do. mit Platinschwarz bei	260 „ 270° C.
do. mit Braunstein bei	260 „ 270° C.
do. mit Bleisuperoxyd bei	280 „ 285° C.

Diese Zahlen sind die Mittel aus zahlreichen Versuchen. Das Sauerstoffgas, welches sich aus den Mischnngen entwickelte, bläute Jodkalium-Stärkepapier. Eine Bildung von überchlorsaurem Kali konnte nicht wahrgenommen werden.

Nach diesen Versuchen lag es nahe, die „katalytisch" wirkenden Körper auf ihr Verhalten gegen die Wärme zu prüfen. Ein empfindliches Thermo-Galvanometer stand mir leider nicht zu Gebote. Ich habe mich darauf beschränkt, als Wärmemesser ein ziemlich empfindliches Leslie'sches Differentialthermometer anzuwenden. Die Versuche wurden in folgender Weise angestellt: Vor die eine Kugel des Thermometers, die in entsprechender Weise durch Schirme geschützt war, wurde eine Glasplatte gestellt, auf deren einer Seite sich eine dünne Schicht des betreffenden Körpers befand, dahinter in einiger Entfernung eine constante Wärmequelle. Die pulverförmigen Körper wurden in der Weise auf die Glasplatte fixirt, dass sie zuerst mit starkem Weingeist in einer Achatschale angerieben wurden. Die dünne milchige Massc, welche den Körper suspendirt enthielt, wurde alsdann nach Art des Collodiums bei der Photographie auf die Glasplatte gegossen und durch entsprechende Bewegung gleichmässig vertheilt. Nach dem Verdunsten des Weingeistes haftete das Pulver durch Adhäsion fest

an der Glasplatte. Die Versuche wurden nun so angestellt, dass zuerst zwischen Thermometerkugel und Wärmequelle eine einfache Glasplatte (alle Glasplatten waren aus ein und derselben Spiegeltafel geschnitten) gebracht und dann vermittelst einer Secunden-Uhr gemessen, um wie viel Grade der Aetherfaden in der ersten und zweiten Minute nach Einwirkung der Wärmequelle sich fortbewegte. Wiederholte Versuche ergaben, dass die „katalytischen" Körper sich nahezu gleich verhielten und zwar dass in der ersten Minute die Platte allein einen mehr als *dreifach* grösseren Ausschlag hervorbrachte, als wenn dieselbe mit einer dünnen Schicht der „katalytischen" Körper überzogen war, in der Art, dass wenn z. B. bei der mit einem pulverförmigen Körper überzogenen Platte, der Aetherfaden des Thermometers sich in der ersten Minute von $3^4/_{12}$ auf $3^9/_{12}{}^\circ$, in der zweiten auf $4^4/_{12}{}^\circ$ bewegte, bei der Glasplatte allein eine Steigung von $3^4/_{12}{}^\circ$ in der ersten Minute auf $4^9/_{12}{}^\circ$ und in der zweiten Minute auf $5^9/_{12}{}^\circ$ stattfand. Ich bin überzeugt, dass man mit Hülfe eines empfindlichen Thermo-Galvanometers noch Unterschiede zwischen den einzelnen Körpern auffinden wird, und möchte deshalb an einen mit einem guten Instrumente der Art ausgerüsteten Physiker die Bitte richten, sich dieser in Rücksicht auf die Theorie der Contact-Wirkung gewiss nicht uninteressanten Versuche zu unterziehen. Jedenfalls lehren aber die schon mit gröberen Hülfsmitteln angestellten Versuche, dass den „katalytisch" wirkenden Körpern ein grosses Wärmeabsorptionsvermögen eigenthümlich ist.

Diese Thatsache könnte meines Erachtens vielleicht mit Erfolg zu einer Erklärung der katalytischen Zersetzung des chlorsauren Kalis benutzt werden. Man müsste annehmen, dass die Wärmestrahlen von den katalytisch wirkenden Körpern absorbirt und von diesen direct auf das chlorsaure Kali übertragen würden, welches dadurch schmölze und entweder sich weiter bis zu seinem Zersetzungspunkt erhitzte oder in der früher angegebenen Weise eine Zersetzung erlitte. Bei diesem Vorgange würde ferner eine Uebertragung von Wärme auf andere Körper, namentlich auf die Substanz unserer Wärmemesser nicht stattfinden (siehe unten!). Wenn hiermit auch im Allgemeinen für die Zersetzung des chlorsauren

Kalis ein Anhaltepunkt gefunden ist, so bleibt, da wenigstens nach unserer Bestimmung die „katalytischen" Körper sich in ihrem Wärmeabsorptionsvermögen nahezu gleich verhalten, noch der Unterschied in den Temperaturen, bei welchen die verschiedenen Mischungen Sauerstoff entwickeln, zu erklären übrig. Die Beobachtung bei der Darstellung der Mischungen führte darauf, die Körper rücksichtlich ihres Volumens zu vergleichen. Wägt man von den katalytischen Körpern je 1 Grm. ab, und vergleicht die Volumina, so zeigt schon die einfache Betrachtung, dass dieselben rücksichtlich ihres Volumens in einem der Sauerstoffentwicklungstemperatur entsprechenden Verhältnisse stehen und zwar so, dass Mangansuperoxyd das grösste Volumen besitzt, nächst ihm Kupferoxyd, darauf folgen Platinschwarz und Braunstein, die ein anscheinend gleich grosses Volumen besitzen; das geringste Volumen besitzt Bleisuperoxyd. Die voluminösesten Körper entwickeln demnach bei der niedrigsten Temperatur, die dichteren bei entsprechend höheren Temperaturen Sauerstoff. Ob die Temperatur genau proportional dem Volumen sei, kann ich nicht angeben, da ich eine Bestimmung des specifischen Gewichts wegen Mangels an einem genauen Instrumente nicht ausführen konnte. Eine Erklärung für dieses Verhalten dürfte vielleicht darin zu suchen sein, dass bei den voluminösen Körpern von ihren kleinsten Theilchen an Zahl mehr an die kleinsten Theilchen des chlorsauren Kalis zu liegen kommen, dass also hier eine directere Uebertragung von Wärmestrahlen stattfindet, während dieses bei den dichteren Körpern in entsprechenden Verhältnissen abnimmt.

Alle vergleichenden Versuche wurden, wie bemerkt, mit 1 Grm. Mischung angestellt. Sehr kleine Mengen bedürfen, wie sich das vorzugsweise bei den bei niederer Temperatur entwickelnden Mischungen zeigen lässt, einer höheren Temperatur zum Entbinden des Sauerstoffs, wahrscheinlich, weil durch Strahlung zuviel Wärme verloren geht.

Wenn man die Mischung von Mangansuperoxyd und chlorsaurem Kali einige Zeit bei einer Temperatur von 200° C. hält, so hört die Sauerstoffentwicklung auf und es bedarf dann einer gesteigerten Temperatur, z. B. auf 210°, 220° C., um wieder Sauer-

stoff zu entbinden. Dieses Verhalten lässt sich bei den Temperaturen von 230°, 240°, 250°, 260° C. sowohl bei dieser Mischung als auch bei der mit Kupferoxyd leicht nachweisen, während es bei den bei höherer Temperatur entwickelnden Mischungen mit dem Quecksilberthermometer nicht so gut zu beobachten ist. Einen Grund für dieses Verhalten könnte man in der Bildung von diathermanem Chlorkalium suchen.

Erhitzt man aber die Mischungen von Mangansuperoxyd und Kupferoxyd mit chlorsaurem Kali rasch auf eine Temperatur von 280° bis 290° C., so tritt eine sehr stürmische Sauerstoffentwicklung ein, die beim Kupferoxyd mit Herausschleudern eines Theils der Masse aus dem Gläschen verbunden ist. Bei den übrigen Mischungen tritt diese stürmische Entwicklung erst bei einer Temperatur ein, die über 340° liegt, und die mit dem Thermometer nicht zu beobachten war. Die Erscheinung war hier gleich der, wenn man auf geschmolzenes chlorsaures Kali die Körper in Pulverform bringt. Der Rückstand wurde durch eine poröse zusammengesinterte Masse gebildet. Erhitzt man reines chlorsaures Kali in einem Gläschen auf 280°, 290°, 300° C., und bringt darauf etwas Mangansuperoxyd oder Kupferoxyd, so tritt nicht die geringste Sauerstoffentwicklung ein.

Um die Wärmevorgänge im Innern der Masse kennen zu lernen, habe ich in die Mischungen ein mit dem Thermometer des Bades übereinstimmendes anderes gestellt. Es zeigte sich dabei, dass es stets einer auffallend langen Zeit bedurfte, bis das in der Masse stehende Thermometer die Temperatur des Bades erreicht hatte, dass ferner eine Veränderung in der Temperatur des Bades sich erst nach einiger Zeit auf das Thermometer der Mischung von Einfluss zeigte. Wurde aber die Mischung von chlorsaurem Kali und Mangansuperoxyd bis zu 250° C. erhitzt, und das Bad einige Zeit bei dieser Temperatur gehalten, so zeigte das Thermometer der Mischung 254 bis 255° C.; es fand also hier ein Freiwerden von Wärme statt. Dieselbe Temperaturerhöhung lässt sich bei der Kupferoxydmischung bei 290° C. constatiren. Da Kupferoxyd und Mangansuperoxyd allein diese Temperaturerhöhung nicht zeigen, sondern nur in Mischung mit chlorsaurem Kali, so wird der

Temperaturüberschuss von der bei der Sauerstoffentwicklung freiwerdenden Wärme abzuleiten sein. Bei der vorher besprochenen stürmischen Sauerstoffentwicklung bei den Mangansuperoxyd- und Kupferoxydmischungen steigt aber das Thermometer in der Mischung mit einem Mal um 40 bis 50° C.

A. Husemann. Zur Kenntniss des Rhodanammoniums und des Harnstoffs.

Ann. Chem. Pharm. CXXIII. 64.

Verf. hat versucht, das dem Harnstoff entsprechende Sulfocarbamid darzustellen, indem er auf Sulfokohlensäureäthyläther Ammoniak oder substituirte Ammoniake einwirken liess.

Die Darstellung des *Sulfokohlensäureäthyläthers* nahm er in folgender Weise vor: Ein gewisses Volum starker käuflicher Natronlauge wurde mit Schwefelwasserstoff vollständig gesättigt und ein ebenso grosses Volum derselben Natronlauge zugefügt. Vermischt man diese höchst concentrirte Lösung von Schwefelnatrium mit dem ungefähr erforderlichen Quantum Schwefelkohlenstoff und setzt Alkohol oder Aetheralkohol in reichlicher Menge zu, so scheidet sich augenblicklich das Natriumsulfocarbonat als dicke rothe Flüssigkeit am Boden aus. Nachdem diese von der überstehenden Flüssigkeit getrennt ist, wird der noch unverbundene Schwefelkohlenstoff durch gelindes Erwärmen abdestillirt. Eine beliebige Menge des Natriumsulfocarbonats wird in einer geräumigen Flasche, der ein 3—4 Fuss langes, gerade aufsteigendes Glasrohr aufgesetzt ist, mit der doppelten bis dreifachen Menge Alkohol und einer beliebigen Menge Aethyljodürs übergossen. Setzt man nun die Flasche in schüttelnde Bewegung, so fängt die Mischung schon nach einigen Minuten an sich zu erwärmen. Die Erwärmung steigt rasch bis fast zum Sieden; bei tüchtigem Schütteln ist die Reaction in einer Viertelstunde beendigt. Ist das Natriumsulfocarbonat gänzlich verschwunden, so setzt man noch etwas zu, um das noch unzersetzte Aethyljodür zu binden. War von jenem ein Ueberschuss vorhanden, so setzt man Aethyljodür zu. Die Flüssigkeit wird so-

dann mit einer reichlichen Menge von Wasser vermischt, der ausgeschiedene Sulfokohlensäureäther mittelst Chlorcalcium getrocknet und mit eingesenktem Thermometer destillirt. Dieses steigt sehr rasch auf 240° und der bei weitem grösste Theil der Flüssigkeit geht bei dieser Temperatur über.

Einwirkung von Ammoniak auf Sulfokohlensäureäther. Ein Aequivalent des Aethers wurde mit 2 Aequivalenten Ammoniak in alkoholischer Lösung im zugeschmolzenen Rohr anhaltend bei 120° erhitzt. Nach zwei Tagen zeigte sich der Inhalt des Rohrs farblos und bestand aus einer weingeistigen Lösung von Aethylmercaptan und *Rhodanammonium*, wie sich der Verf. aus der Vergleichung der Krystallform, der Reactionen und Löslichkeitsverhältnisse dieses Salzes überzeugte. Beim Erhitzen des Sulfokohlensäureäthers mit Ammoniak auf 200—210° war das Resultat ein gleiches, nur war die Reaction in weit kürzerer Zeit beendigt.

Bei Einwirkung von Kohlensäureäthyläther auf Ammoniak entsteht bekanntlich bei Temperaturen unter 100° Carbaminsäureäthyläther (Urethan) und erst bei 160° findet die Bildung von Harnstoff statt. Eine entsprechende intermediäre Erzeugung von Sulfocarbaminsäureäthyläther hat Verf. nicht beobachtet. Als er mit einem Aequivalent Aethylsulfocarbonat nur ein Aequivalent Ammoniak erhitzte, bildete sich ebenfalls Rhodanammonium, indem die Hälfte des Aethers unzersetzt blieb. Verf. bemerkt noch, dass sich der Sulfokohlensäureglycoläther in ganz analoger Weise gegen Ammoniak verhält, indem er in Rhodanammonium und Aethylglycolmercaptan zerfällt. In gleicher Weise verhielten sich Methyl-, Amyl-, Allylsulfocarbonat.

Einwirkung von Anilin auf Sulfokohlensäureäthyläther. 1 Aeq. Aethylsulfocarbonat wurde mit 2 Aeq. Anilin und etwas absolutem Alkohol in einem zugeschmolzenen Rohre bei 160 — 180° erhitzt oder in einem Kölbchen mit aufsteigendem Kühlrohre anhaltend gekocht. Das Gemisch zeigte sich nach dem Erhitzen äusserlich wenig verändert, („vermuthlich, weil die Zersetzung doch nur eine unvollständige war") es setzte aber nach dem Verdunsten des Alkohols in einigen Tagen warzenförmig gruppirte Krystalle ab und verwandelte sich zuletzt fast seiner ganzen Masse nach in einen

dicken Krystallbrei. Nachdem die Krystalle zwischen Fliesspapier gepresst und wiederholt aus Alkohol und Aetheralkohol umkrystallisirt worden waren, wurden sie in blendend weissen, seideglänzenden dünnen Blättchen erhalten, die in allen Eigenschaften mit dem Diphenylsulfocarbamid A. W. Hofmann's übereinstimmten. Der Verf. drückt ihre Bildung in folgender Gleichung aus:

$$\left.\begin{matrix} C_2{}''S_2 \\ (C_4H_5)_2 \end{matrix}\right\} S_4 + 2\,N\left\{\begin{matrix} C_{12}{}'H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right. = 2\left(\left.\begin{matrix} C_4{}'H_5 \\ H \end{matrix}\right\} S_2\right) + C_2N_2H_2(C_{12}{}'H_5)_2S_2.$$

Durch Erhitzen von 1 Aeq. Aethylsulfocarbonat mit 1 Aeq. Anilin und 1 Aeq. Ammoniak das Phenylsulfocarbamid Hofmann's darzustellen, gelang dem Verf. nicht. Es bildete sich Rhodanammonium, Diphenylsulfocarbamid und Aethylmercaptan.

Verf. ist mit der Fortsetzung seiner Versuche beschäftigt und hält es nicht für zweifelhaft, dass sich andere Aminbasen dem Anilin analog verhalten. Bezüglich der theoretischen Betrachtung, welche er an die Mittheilungen obiger Thatsachen knüpft, verweisen wir auf die Originalabhandlung.

Lehrbuch der chemisch-analytischen Titrirmethode für Chemiker, Aerzte und Pharmaceuten, Berg- und Hüttenmänner, Fabrikanten, Agronomen, Metallurgen, Münzbeamte etc. von Dr. Friedrich Mohr, königl. preuss. Medicinalrathe. Zweite durchaus umgearbeitete Auflage mit 132 in den Text eingedruckten Holzschnitten und angehängten Rechnungstabellen. Braunschweig, Friedr. Vieweg und Sohn. 1862.

Bei Vergleichung dieser zweiten mit der im Jahre 1859 erschienenen ersten Auflage des genannten Werkes finden wir auf den ersten Blick, dass sich diese vor jener hauptsächlich in zwei Punkten vortheilhaft auszeichnet. Das Buch ist in einem Guss entstanden und in einem Band dem Publicum fertig in die Hand gegeben. Andererseits hat sich der Text trotz vielen neu hinzugekommenen Materials von 43 auf 37 Bogen vermindert. Diese beiden Verbesserungen tragen sehr zur Erhöhung seiner Brauchbarkeit in den verschiedenen Berufszweigen, denen es bestimmt ist, bei. Die unsichern Methoden sind meistens weggeblieben, dafür neue sichere Methoden eingeführt. Wir haben auch hier wieder,

wie dies bei allen Werken des Verf. geschehen muss, den Fleiss anzuerkennen, mit welchem die einzelnen Methoden einer eingehenden experimentellen Kritik unterzogen sind.

Das in dem Buch abgehandelte Material ist in folgende grössere Abtheilungen geordnet.

I. Instrumente. II. Alkalimetrie. III. Oxydations- und Reductionsanalysen. IV. Chromsäure, doppeltchromsaures Kali gegen Eisenoxydul. V. Jod gegen unterschwefligsaures Natron. VI. Arsenigsaures Natron gegen Jod (Chlorometrie). VII. Fällungsanalysen. VIII. Angewandter Theil. Den Schluss bilden Tafeln zur Berechnung der Analysen.

Die Abtheilungen IV bis VI sind eigentlich nur Unterabtheilungen von III und hätten, ohne der Uebersichtlichkeit zu schaden, als solche aufgeführt werden können.

Indem wir uns auf die Recension der ersten Auflage im Jahrgang II dieser Zeitschrift, S. 290 beziehen, müssen wir aussprechen, dass die meisten dort gerügten Mängel in der neuen Auflage abgestellt sind.

Auf Seite 563 giebt Verf., aus seiner reichen Erfahrung entnommen, die Principien an, nach welchen man bei der Erfindung neuer maassanalytischen Methoden zu verfahren hat. Ein jeder Techniker und analytisch arbeitende Chemiker wird diese Zugabe mit Freude begrüssen.

Auf die Einzelheiten näher einzugehen und alle Verbesserungen hervorzuheben, halten wir nicht für nothwendig, da die Arbeiten des Verf. sich, ohne dass man auf ihre Vorzüge aufmerksam macht, bei ihrem Publicum Eingang verschaffen. Auf die ausgezeichnete Ausstattung noch besonders hinzuweisen, ist überflüssig; wir wünschen nur, dass die neue Auflage überall an die Stelle der ersten treten möchte, da sich die neue Geldausgabe reichlich wieder ersetzen wird durch die Zeitersparniss, welche beim Gebrauch der abgerundeten wohlgeordneten zweiten Auflage möglich gemacht ist.

Erlenmeyer.

Berichtigung.

Seite 445 in der Anmerkung lies: Das Chlorrubidiummaterial statt: Das Chlorrubidium

Ueber neue synthetische Bildungsweisen des Amylens und des Propylens.

Von *R. Rieth u. F. Beilstein.*

Das bequeme Verfahren Zinkäthyl darzustellen, welches wir vor einiger Zeit auffanden und worüber nächstens ausführlichere Mittheilungen folgen werden, gab uns Veranlassung zu den folgenden Versuchen. Dieses Verfahren besteht einfach darin, eine Zink-Natriumlegirung an der Stelle des gewöhnlichen Zinks anzuwenden. Das Jodäthyl wirkt darauf sehr leicht ein und man erhält rasch und sicher beliebige Quantitäten Zinkäthyl, welches nach einmaliger Destillation völlig rein ist. Mit diesem Zinkäthyl wurden folgende Versuche angestellt.

1. Einwirkung des Doppelt-Chlorkohlenstoffs $ЄCl_4$ *auf Zinkäthyl.* Wir hofften hierdurch den Kohlenstoff an das Aethyl anlagern zu können und auf diese Weise Aethyl direct in Allyl überzuführen. Etwa nach den Gleichungen:

$$ЄCl_4 + ZnЄ_2H_5 = Є_3H_5Cl_3 + ZnCl \text{ oder}$$

$$ЄCl_4 + 2ZnЄ_2H_5 = Є_3H_5Cl + 2ZnCl + Є_2H_5Cl.$$

Der Versuch zeigte auch wirklich, dass eine höhere Kohlenstoffverbindung gebildet wird, aber diese ist nicht Allyl, sondern *Propylen.* Die Zersetzung geschieht nach der Gleichung:

$$ЄCl_4 + 3ZnЄ_2H_5 = Є_3H_6 + Є_2H_4 + 3ZnCl + Є_2H_5Cl.$$

Wir haben uns von der Bildung des Propylens überzeugt, indem wir das entwickelte Gasgemenge in Brom leiteten und die gebildeten Bromüre analysirten. Da aber die entstehenden Bromüre das gleichzeitig gebildete Chloräthyl in grosser Menge absorbiren und einen Theil davon trotz wiederholter Destillationen hartnäckig zurückhalten, so wendeten wir zum Studium dieser und aller folgenden Reactionen einen Apparat an, der uns von dem lästigen Nebenproduct befreite. Ein Zinkäthyl enthaltender Kolben

war mit einem aufrechtstehenden Kühler verbunden. Der Kolben hatte überdies ein durch einen Quetschhahn verschliessbares Trichterrohr, durch welches die betreffenden Lösungen eingegossen werden konnten. An das andere Ende des Kühlers war eine in einem Kältegemisch stehende leere Glasröhre angefügt. Hier condensirte sich das meiste Chloräthyl. Nachdem die Gase auf diese Weise von den condensirbaren Bestandtheilen möglichst befreit waren, strichen sie noch durch eine Reihe von Kugelapparaten, welche mit alkoholischem Schwefelkalium, wässriger Kalilauge und endlich Brom gefüllt waren. Dadurch vermochten wir unser Gasgemenge von den letzten Spuren Chloräthyl zu befreien.

Der Doppelt-Chlorkohlenstoff wirkt sehr heftig auf Zinkäthyl ein, man darf denselben nur in sehr kleinen Portionen zum Zinkäthyl fliessen lassen und thut gut, durch gelindes Erwärmen den Eintritt der Reaction zu befördern. Man wartet mit dem neuen Zusatz des Chlorkohlenstoffs ab, bis die Haupteinwirkung vorüber ist. Sollte die Reaction zu heftig sein, so lässt sich durch Eintauchen des Kolbens in kaltes Wasser die Reaction sehr leicht mässigen. Durch abwechselndes Erwärmen und Abkühlen bringt man es aber leicht dahin, einen ganz regelmässigen Gasstrom zu unterhalten. Nach Beendigung der Reaction, welche sich durch ein Festwerden und Aufblähen des Kolbeninhaltes bemerkbar macht, ist in dem abgekühlten Rohre eine Menge Chloräthyl condensirt, während das Brom, mit Kali versetzt, eine ölige Flüssigkeit ausscheidet, die sich als ein Gemenge von Aethylen- und Propylenbromid ergiebt. Wir haben hier die schon von Bauer beobachtete Thatsache bestätigt gefunden, dass sich ein solches Gemenge zu äquivalenten Theilen nicht durch fractionirte Destillation trennen lässt. Der Siedepunkt steigt sofort auf 135° und erhält sich hier constant und wie der Siedepunkt zwischen dem des Aethylen- und des Propylenbromids liegt, so liegt auch die Zusammensetzung dieser Flüssigkeit mitten zwischen der der genannten Bromüre.

Bromäthylen Siedpkt. 129°	Flüssigkeit bei 135° siedend	Propylenbromid Siedpunkt 141°
C 12,7	18,0	17,8
H 2,1	2,6	3,0

2. *Einwirkung des Chloroforms auf Zinkäthyl.* Die Bildung des Propylens in der eben betrachteten Reaction brachte uns auf die Vermuthung, das Chloroform möchte in diesem Falle reines Propylen liefern nach der Gleichung

$$ЄHCl_3 + 2ZnЄ_2H_5 = Є_3H_6 + 2ZnCl + Є_2H_5Cl.$$

In der That bildet sich hierbei auch etwas Propylen, aber gemengt mit Aethylen, überdies ist die Menge der gebildeten Bromüre eine sehr geringe. — Das Chloroform wirkt lange nicht so heftig auf Zinkäthyl ein als der Chlorkohlenstoff, man kann grössere Mengen davon zugeben, und muss die Reaction durch gelindes Sieden unterhalten. Dies Gemenge der erhaltenen Bromüre begann auch dieses Mal gegen 135° zu sieden und wurde in 3 Portionen aufgefangen.

	$Є_2H_4Br_2$	Erste Tropfen	Mittlere Portion	$Є_3H_6Br_2$	Letzte Tropfen
Є	12,7	12,8	16,6	17,8	19,0
H	2,1	2,2	2,7	3,0	3,4

Der hohe Kohlenstoffgehalt der letzten Tropfen hatte uns auf die Vermuthung geführt, es möchten bei dieser Reaction noch höhere Bromüre entstanden sein und indem wir die im abgekühlten Rohre condensirte Flüssigkeit untersuchten, fanden wir, dass dieselbe eine beträchtliche Menge *Amylen* enthielt. Brom wirkte darauf mit der äussersten Heftigkeit ein, es durfte nur tropfenweise zugegeben und das Rohr nicht aus dem Kältegemisch entfernt werden. Nach dem Reinigen des Products der Einwirkung in bekannter Weise, erhielten wir eine farblose Flüssigkeit, die sich beim Erhitzen auf 160° dunkelroth zu färben begann. Beim Destilliren hob sich das Thermometer rasch auf 170° und zwischen 174—176° destillirte die ganze Menge der Flüssigkeit über, unter starker Bromwasserstoffentwicklung. Das Destillat war roth gefärbt. Unsere Erfahrungen stimmen hier vollkommen mit denen Bauer's überein, welcher über die Darstellung des Amylenbromids ausführliche Mittheilungen gemacht hat. Er vermochte nicht ein völlig reines Bromid darzustellen. Er giebt den Siedepunkt desselben zu 170 bis 175° an, Wurtz als constant bei 175°, was unsre Beobachtungen vollkommen bestätigen. Bei einem so schwer rein zu erhaltenden Körper mussten wir auf eine genaue Analyse desselben von vornher-

ein verzichten. Doch zeigen unsere Zahlen (gef. C = 23,6, H = 4,2 berechnet C = 26,1, H = 4,4) unzweifelhaft, dass wir Amylenbromid unter Händen hatten, denn Butylenbromid enthält nur C = 22,2 H = 3,7, also bedeutend weniger Kohlenstoff als unsere Analyse ergab.

Die Bildung des Amylens aus einer so einfachen Kohlenstoffverbindung wie Zinkäthyl, scheint uns eine sehr bemerkenswerthe Thatsache. Uns ist keine Reaction bekannt, in welcher vermittelst einer *glatten Zersetzung* nicht weniger als 3 Atome Kohlenstoff an eine organische Verbindung angelagert werden können. Wir wollen hier übrigens daran erinnern, dass das Amylen auch kürzlich von Wurtz in Folge einer sehr interessanten Reaction synthetisch zusammengesetzt ist, nämlich

$$\underset{\text{Jodallyl}}{C_3H_5J} + ZnC_2H_5 = C_5H_{10} + ZnJ.$$

3. *Einwirkung des Anderthalb-Chlorkohlenstoffs* CCl_3 *auf Zinkäthyl.* Dieser Chlorkohlenstoff wirkt sehr leicht ein, es bildet sich hierbei Einfach-Chlorkohlenstoff:

$$C_2Cl_6 + ZnC_2H_5 = C_2Cl_4 + ZnCl + C_2H_5Cl.$$

4. Der *Einfach-Chlorkohlenstoff* C_2Cl_4 scheint bei gewöhnlichem Drucke kaum auf Zinkäthyl einzuwirken. Selbst nach längerem Sieden waren beide Körper zum grössten Theile unverändert. Im abgekühlten Rohre hatte sich nichts condensirt und aus dem vorgeschlagenen Brom konnten wir nur wenige Tropfen eines Bromürs abscheiden.

Göttingen, den 14. August 1862.

Ueber die Einwirkung von Zinkäthyl auf Chlorjodoform.

Von *Dr. A. Borodine.*

Vor etwa einem Jahre versuchte ich im Laboratorium von Dr. Erlenmeyer in Heidelberg durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Chlorjodoform [1]) einen mit dem Propylen isomeren Kohlenwasser-

1) Ich wollte mich anfangs des Bromjodoforms bedienen, welches nach der Beschreibung von Bouchardat (Ann Chem. Pharm. XXII, 238) ein weniger

stoff zu erzeugen, der wie dieses unter güns
die Rolle eines zweiaffinen Radicals spie
tion sollte nach folgender Gleichung verlau

$$Zn(C_2H_5)_2 + 2(CH''JCl_2) = ZnJ_2 +$$

Für die *Darstellung des Chlorjodoform*
schiedenen Versuchen bei folgender sehr ei

Man destillirt ein vollkommen trockene
Molekülen Quecksilberchlorid $HgCl_2$ und
nicht mehr als höchstens 30 bis 40 Gr
Operation in Wirkung bringt. Das Destil
zenem Chlorcalcium getrocknet, mit Quec
das Jod zu entfernen, und in einer Kohle
lirt. Die bei 131° übergehende Fraction
lyse, zeigt reines Chlorjodoform.

0,6515 Product lieferten 59,73
die Formel $CHCl_2J$ verlangt. (

Da die Eigenschaften des Chlorjodoform
ganz mit denen übereinstimmen, welche ich
Beschreibung folgen.

---

leicht veränderlicher Körper sein soll, als das Chl
daher die Darstellung desselben nach der Angabe
erhielt eine farblose Flüssigkeit, welche keine Spu
mich zunächst nach der Zersetzung mit Palladium
ster, dann aber durch die Brombestimmung überz
halt der Verbindung $CHBr_3$ übereinstimmte. Da
an zu sieden, das Thermometer stieg dann sogl
war das Gefäss trocken. Im übrigen zeigte das
ten, welche Serullas (Ann. Chim. Phys. XXXIV.
das von ihm entdeckte Hydrocarbure de Brome, w
dat als Bromjodoform angesehen wurde, mitgethe

1) Die Jodbestimmung wurde so ausgeführt,
gelchen abgewogene Chlorjodoform in ein Rohr m
eingeschmolzen und hierauf das Kügelchen zertrü
fort eine lebhafte Reaction eintrat, so wurde do
selben das Rohr noch 2 Stunden lang bei 100°
Jod als Jod-Palladium gewogen.

2) Ann. Chem. Pharm. XXII. 233.

Eigenschaften. Das Chlorjodoform ist eine farblose Flüssigkeit, welche sich in Berührung mit der Luft augenblicklich roth färbt. Im Geschmack und Geruch zeigt es viel Aehnlichkeit mit Chloroform. Eingeathmet bewirkt es Beklemmung und Husten. Siedpunkt 131° (corrigirt und auf 760 mm. reducirt) spec. Gew. bei 0° = 2,454, bei 21,5° = 2,403.

In Wasser ist es sehr wenig löslich, aber in allen Verhältnissen in Alkohol und Aether. Durch wässrige Kalilösung wird es allmälig, durch alkoholische Kalilösung augenblicklich in Chlorkalium, Jodkalium und ameisensaures Kali zersetzt.

Die Einwirkung von Zinkäthyl auf Chlorjodoform ist eine sehr heftige: jeder Tropfen erzeugt ein Aufbrausen, welches von einer bedeutenden Wärmeentwicklung begleitet ist. Um die Reaction zu mässigen, trägt man das Chlorjodoform tropfenweise in eine abgekühlte ätherische Lösung von Zinkäthyl ein. Das Chlorjodoform zersetzt sich hierbei vollkommen unter Bildung gasförmiger Producte neben Chlor- und Jodzink. Das Gas wird zum allergrössten Theil von Brom absorbirt unter Bildung von Aethylenbromür [1]), wenigstens konnte ich keine andere Substanz auffinden. Der von Brom nicht absorbirte Theil brennt mit leuchtender Flamme, er ist vielleicht eine Mischung von Wasserstoff und Aethyl. Da das Aethylen das Hauptproduct der Reaction ausmacht, so ist es möglich, dass der Process nach folgenden Gleichungen verlauft:

$$3[(C_2H_5)_2Zn] + 2(CHCl_2J) = 2\,Cl_2Zn + J_2Zn + 7C_2H_4 + 2H_2$$

$$3[(C_2H_5)_2Zn] + 2(CHCl_2J) = 2Cl_2Zn + J_2Zn + 2(C_2H_5)_2 + 3\,C_2H_4$$

Man kann annehmen, dass sich das Zinkäthyl unter dem Ein-

1) Von der Gegenwart des Aethylenbromürs und Abwesenheit des Propylenbromürs überzeugte ich mich durch die Analyse und durch folgenden Versuch. Nachdem ich mich überzeugt hatte, dass ein Gemenge von viel Aethylenbromür und wenig Propylenbromür beim Erhitzen mit Natriumalkoholat ein Gasgemisch liefert, das in Kupferchlorür-Ammoniak geleitet zwei deutlich unterscheidbare (einen gelben und einen rothen) Niederschläge von Allylen- und Acetylen-Kupfer erzeugte, so behandelte ich das bei obiger Reaction erhaltene Bromür in ganz gleicher Weise. Es entstand aber nur ein rother Niederschlag Die Reaction ist so empfindlich, dass nur sehr geringe Spuren von Propylen übersehen werden konnten.

flusse des Chlorjodoforms zum grösseren Theil zersetzt in Chlorzink, Jodzink, Aethylen und Wasserstoff, welcher sich mit dem Rest des Chlorjodoforms €H zu $€H_2$ (Methylen) vereinigt, das als solches nicht existiren kann und in der Menge von $2€H_2$ in Verbindung tritt, um Aethylen zu bilden [1]) oder man kann geradezu sagen, dass die Gruppe €H der Gruppe $€_2H_5$ Wasserstoff entzieht, um sich zu $€H_2$ resp. Multiplen desselben zu ergänzen. Der letztere Fall scheint dann einzutreten, wenn nicht, wie bei der Reaction von Jodoform auf Natriumalkoholat, das Jod oder ein anderer Körper zwei Affinitäten zur vollständigen Sättigung des Kohlenstoffs liefert [2]). Die hier mitgetheilte Bildungsweise des Aethylens ist insofern unterschieden von andern Bildungsweisen desselben aus dem Zinkäthyl, als die Reaction unter den einfachsten Bedingungen, ohne Mitwirkung höherer Temperaturen, welche eine tiefer gehende Zersetzung bewirken könnten, von Statten gegangen ist.

---

1) Butlerow hat bekanntlich viele Versuche angestellt, das Methylen zu isoliren, aber er erhielt, wie er in seiner Abhandlung (diese Zeitschrift IV, 465) mittheilt, hauptsächlich Aethylen, ausserdem fanden sich aber neben diesem noch höhere Homologe, worunter sogar eins mit Brom eine Verbindung lieferte, die nicht unzersetzt destillirt werden konnte (wahrscheinlich Amylen). Olewinsky erhielt früher bei Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure auf Methylalkohol Propylen, dies wurde nicht veröffentlicht, weil Butlerow zu derselben Zeit die oben citirte Abhandlung einsandte. Aus den verschiedenen bis jetzt bekannt gewordenen Experimenten scheint hervorzugehen, dass $€H_2$ nicht existenzfähig ist, dass diese Gruppe aber überall, wo sie entsteht sich zu höheren Homologen complicirt und die Complication scheint sich um so mehr zu vervielfältigen, je höher die Temperatur steigt (mit Ausschluss der Glühhitze) und je stärker der Druck wird. Es scheint nicht allein möglich, dass mehreremal $€H_2$ zusammen tritt um höhere Homologe zu bilden, sondern es scheinen auch schon gebildete höhere Homologe noch $€H_2$ aufnehmen oder sogar sich untereinander compliciren zu können, wie die Bildung von Diamylen beweist. Es ist wohl auch kein Zweifel, dass auf solche Weise nicht eine der Aethylenreihe isomere Reihe von Verbindungen entsteht, sondern die Aethylenreihe selbst. E.

2) Butlerow, über das Jodmethylen Ann. Chem. Pharm. CVII. 110. CXI, 242.

Ueber die Einwirkung von Jodphosphor auf Pikrinsäure.

Von *Dr. E. Lautemann.*

(Briefliche Mittheilung.)

Durch Einwirkung von Jodphosphor auf eine heisse, gesättigte Lösung von Pikrinsäure habe ich die Jodverbindung einer dreiatomigen Base erhalten:

Jodsalz: $\left.\begin{matrix} C_{12}H_3''' \\ H_9 \end{matrix}\right\} N_3J_3$

Aus dieser habe ich bis jetzt folgende Salze dargestellt und analysirt:

Doppelsalz, Jod und Schwefelsäure enthaltend: $\left.\begin{matrix} C_{12}H_3''' \\ H_9 \end{matrix}\right\} N_3 \begin{matrix} J \\ O_2 \end{matrix} S_2O_6 + 4HO.$

Saures schwefelsaures Salz: $\left.\begin{matrix} C_{12}H_3''' \\ H_9 \end{matrix}\right\} N_3 \begin{matrix} \\ O_3 \\ HO \end{matrix} \left\{\begin{matrix} S_2O_6 \\ S_2O_6 \end{matrix}\right.$

Jod und Phosphorsäure enthaltendes Salz: $\left.\begin{matrix} C_{12}H_3''' \\ H_9 \end{matrix}\right\} N_3 \left.\begin{matrix} J \\ O_2 \end{matrix}\right\} PO_5 + 4HO$
$. HO.$

Die Salze, namentlich die beiden Doppelsalze, welche 4 At. Krystallwasser enthalten, zeichnen sich durch eine ausserordentliche Krystallisationsfähigkeit aus.

Kekulé u. *Linnemann.* Ueber die Einwirkung von Jod auf einige organische Schwefelverbindungen.

Ann. Chem. Pharm. CXXIII. 273.

Einwirkung von Jod auf Natriummercaptid. Beim allmäligen Eintragen von Jod in eine wässrige Lösung von Natriummercaptid tritt unter Wärmeentwicklung eine lebhafte Reaction ein. Die Farbe des Jods verschwindet und es scheidet sich Aethylbisulfid als ölartige Flüssigkeit auf der Salzlösung aus, dessen Reinigung ausnehmend leicht gelingt, wenn man eine zur vollständigen Zersetzung des Mercaptids nicht ausreichende Menge von Jod angewendet hat. Das mit Wasser gewaschene und mit Chlorcalcium

getrocknete Product ging fast vollständig bei 151/152° über und die Schwefelbestimmung ergab 52,26 Proc., während das Aethylbisulfid 52,45 Proc. verlangt.

Einwirkung von Jod auf thiacetsaure Salze. Die Thiacetsäure wurde durch Mischen von 300 grm. Fünffach-Schwefelphosphor [1]) und 108 grm. Essigsäurehydrat in einer möglichst genau bis zur Hälfte von dem Gemisch angefüllten Retorte und Erhitzen bis zum Eintritt der Reaction erzeugt und dann durch die bei der Reaction selbst erzeugte Wärme überdestillirt. Die Verff. erhielten so aus 650 grm. Essigsäure bei einmaliger Rectification des Products 240 grm. reine, völlig farblose, bei 92/95° siedende Thiacetsäure und ausserdem etwa die gleiche Menge einer weniger reinen bei 95/110° siedenden Säure.

Sie liessen Jod einwirken auf das Natron-, Kali- und Barytsalz der Thiacetsäure. Die Reaction verlief in allen Fällen übereinstimmend nach folgender Gleichung:

$$2\left.\begin{matrix}C_2H_3\Theta\\M\end{matrix}\right\}S + J_2 = \left.\begin{matrix}C_2H_3\Theta\\C_2H_3\Theta\end{matrix}\right\}S_2 + 2\ MJ.$$

Zur *Darstellung des Acetylbisulfids* trägt man in die schwach saure Lösung eines thiacetsauren Salzes unter Umschütteln allmälig Jod ein, bis die braune Farbe anfängt beständig zu werden und nimmt das überschüssige Jod durch etwas thiacetsaures Salz weg. Die am Boden ausgeschiedene gelbe Flüssigkeit ist unreines Acetylbisulfid. Es wird mit kaltem Wasser gewaschen, durch Chlorcalcium getrocknet und filtrirt. Man erhält so eine gelbe Flüssigkeit, welche eine Lösung von Schwefel in reinem Acetylbisulfid darstellt. Bei Winterkälte erstarrt dieselbe krystallinisch. Setzt man sie längere Zeit einer Temperatur von 15—17° aus, so krystallisirt sie zum Theil, giesst man den flüssig gebliebenen Theil ab, so kann man daraus noch mehr Krystalle erhalten. Durch öfteres Schmelzen, wieder Krystallisirenlassen und Abgiessen erhält

1) Zur Darstellung des Fünffach-Schwefelphosphors bedient man sich am vortheilhaftesten statt der Schwefelblumen des gepulverten Stangenschwefels, weil dann die Reaction weit weniger lebhaft ist und man ohne Nachtheil sehr grosse Mengen auf einmal darstellen kann.

man ein immer weniger gefärbtes Product. Vollständige Reinigung gelingt, wenn man dieses Product in möglichst wenig Schwefelkohlenstoff auflöst und der Kälte aussetzt; es bilden sich direct keine Krystalle, wenn man aber ein kleines Stück festen Acetylbisulfids zusetzt, so entstehen allmälig grosse, farblose, völlig durchsichtige, meist schön ausgebildete Krystalle von 2 Cm. Länge und 1/2 Cm. Dicke.

Eigenschaften. Das reine Acetylbisulfid schmilzt bei 20°, Geruch eigenthümlich, wenig hepatisch, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff. Durch Wasser in der Kälte allmälig, beim Kochen rasch zersetzbar in Schwefel und Thiacetsäure. Alkalien und ihre Carbonate zersetzen es rasch, concentrirte Salpetersäure zerstört es augenblicklich unter explosionsartiger Reaction. Verdünnte Salpetersäure bildet Schwefelsäure und Essigsäure. Eine organische Sulfosäure liess sich nicht nachweisen. Für sich destillirt, geht bei 93° Thiacetsäure über, das Thermometer steigt fortwährend bis auf 160°, die Destillate färben sich immer dunkler und hinterlassen einen Rückstand von Schwefel und Kohle.

Analyse. Die Schwefelbestimmung ergab

	Schwefel	
	I	II
gefunden	42,78	42,91
berechnet	42,66	

für die Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}S_2$.

Bei einem Versuche durch Quecksilber den Schwefel zu entziehen und freies Acetyl darzustellen, gelang es nicht, ein schwefelfreies Product zu erhalten.

Dr. C. Harbordt. Zur Kenntniss der Amidobenzoesäure.

Ann. Chem. Pharm. CXXIII. 287.

Verf. hat die durch häufiges Umkrystallisiren möglichst rein dargestellte Amidobenzoesäure [1]) in einem Liebig'schen Trocken-

1) Verf. hat verschiedene Methoden zur Darstellung der Amidobenzoesäure geprüft und gefunden, dass die ursprünglich von Zinin angegebene

apparat bei ungefähr 200° während mehrerer Tage der Einwirkung trockner Salzsäure ausgesetzt und hierauf die etwas zusammengebackene Masse mit Wasser behandelt. Es löste sich nur ein Theil darin auf und schied sich beim Eindampfen in hübschen, nadelförmigen Krystallen aus, die sich durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt, bei der Analyse als salzsaure Amidobenzoesäure zu erkennen gaben.

Der in Wasser unlösliche graue pulverförmige Rückstand enthielt kein Chlor und blieb in Kalilauge, concentrirter Salzsäure und in Salpetersäure völlig unverändert. In concentrirter Schwefelsäure löste er sich mit grüner Farbe und wurde durch Wasser unverändert wieder gefällt.

Analyse.	Kohlenstoff		Wasserstoff		Stickstoff	
	I	II	I	II	I	II
gefunden	66,1	66,81	4,6	4,58	10,5	10,5
berechnet	66,0		4,68		10,90	

für die Formel $(C_{14}H_7NO_4 - HO)$.

Die Menge, welche dem Verf. von dieser Substanz zur weiteren Untersuchung übrig geblieben war, reichte nicht hin, um ihre Natur festzustellen. Verf. bemerkt, dass sie „gleichsam ein Anhydrid der Amidobenzoesäure sei“ [1])

Behandlung einer alkoholischen Lösung von Nitrobenzoesäure mit Schwefelammonium die besten Resultate giebt. (Vergl. auch diese Zeitschrift III. 477, Ann. Chem. Pharm. CXVII, 2.) Bei Anwendung des Eisens und der Essigsäure als Reductionsmittel nach H. Schiff fand es Verf. am vortheilhaftesten, die Masse zur Trockne zu verdampfen und den trocknen Rückstand mit Phosphorsäure auszukochen. Das Eisen bleibt als Phosphat zurück und aus der Lösung krystallisirt phosphorsaure Amidobenzoesäure in glänzenden Nadeln.

1) Es ist wohl kein Zweifel, dass dieser Körper in der That das Anhydrid der Amidobenzoesäure gewesen ist. Die Umstände, unter denen er sich gebildet hat, sind solche, die man als allgemein günstig für die Bildung von Anhydriden ansehen kann. Wenn auch gewöhnlich die Wirkung der Salzsäure bei der Bildung der verschiedenen Aether so aufgefasst zu werden pflegt, dass sich durch Einwirkung derselben auf den Alkohol erst das Chlorür des Alkoholradicals bilde und dieses mit der Säure in Wechselwirkung trete, so glaube ich doch annehmen zu müssen, dass die Salzsäure

Einwirkung von Phosphorchlorid auf Amidobenzoesäure. Verf. brachte 1 Mol. trockenes Amidobenzoesäurepulver mit 1 Mol. Phosphorchlorid in einer Retorte zusammen. Anfangs zeigte sich keine Einwirkung, beim Erwärmen begann die Masse zu schäumen und es trat viel Salzsäure aus, schliesslich wurde sie fest, braun, durchsichtig und war hier und da von feinen Nadeln durchsetzt. Mit Wasser zusammengebracht, fand erst nach längerer Zeit Einwirkung statt, sie wurde mit Wasser gekocht, bis sich nichts mehr löste. Die Lösung lieferte beim Eindampfen sehr schöne lange Nadeln, die sich bei der Analyse als phosphorsaure Amidobenzoesäure erwiesen.

Der ungelöste Rückstand war beim Kochen zu einer harzartigen Masse geschmolzen, diese löste sich in Ammoniak sehr leicht auf, durch Essigsäure wurde dann in der Kälte ein sehr voluminöser Niederschlag gefällt, der beim Kochen schwer und pulverförmig wurde. Zum Zwecke der Reinigung wurde er mehrmals wieder gelöst und gefällt, endlich bei 100° getrocknet.

Analyse:	Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff
gefunden	61,45	3,90	10,90
berechnet	61,85	3,80	10,55

für die Formel $C_{14}H_5NO_4$ [1]).

Beim Erhitzen in einem Röhrchen schmolz der Körper, entwickelte anfänglich einen stechenden Geruch, wie schmelzende Amidobenzoesäure, dann destillirten Oeltropfen, während sich der Geruch von Benzonitril, schliesslich von Cyan zeigte. Rauchende Salpetersäure löste den Körper, durch Verdünnen mit Wasser schied sich eine weisse klebrige Substanz ab, die nicht näher untersucht wurde.

Verf. stellte durch Fällen der ammoniakalischen Lösung des Körpers mit Chlorbaryum und salpetersaurem Silberoxyd ein Baryt- und Silbersalz dar. In beiden Fällen entstand ein voluminöser Niederschlag, der über Schwefelsäure im luftleeren Raume und

wenigstens sehr häufig in solchen Fällen als wasserentziehende Substanz wirkt. E.

1) Diese Formel entspricht dem zweitnächstniederen Homologen der Amidozimmtsäure $C_9H_9NO_2$. E.



schliesslich bei 100° getrocknet wurde. I
sprach der Formel $C_{56}H_{19}BaN_4O_{16}$, die Si
mel $C_{28}H_9AgN_2O_8$.

Verf. schliesst seine Abhandlung mit fo
die Behandlung mit Phosphorchlorid war a
benzoësäure in eine Substanz verwandel
Wasser wieder in Amidobenzoesäure zur
rid?), während ein anderer Theil 2 Aeq. W
wie folgende Gleichung zeigt:

$$C_{14}H_7NO_4 + PCl_5 = C_{14}H_5NO_4 +$$

In der That liess sich in dem Des
Wasser zersetzt war, durch den weissen N
aus Quecksilberchloridlösung, sowie durch
herige Entstehung eines weissen Niedersc
sung viel phosphorige Säure nachweisen."

Dr. C. Harbordt. Zur Kenntnis

Ann. Chem. Pharm. CXXI

Verf. hat durch fractionirte Destillat
ziemlich grossen Theil von dem Siedepu
mocht. Die Analyse desselben ergab ein
serstoffgehalt, dass sich daraus die Zusam
leiten lässt. Verf. stellte zum Zwecke der
Verbindung mit saurem schwefligsaurem A
blendend weisse Masse mit Wasser und Aetl
dem Trocknen mit kohlensaurem Natron,
calcium vom Wasser und untersuchte sie

1) Literatur: Will Ann. Chem. Pharm.
Gerhardt ibid. LXVII, 242; Jahresber. I, 719;
Hallwachs ibid. CXIII, 107; diese Zeitschr.
Chem. XLVI, 155, LII, 48; Bauer diese Zeit
Arch. Pharm. CVI, 24; Strecker Lehrb. III.

Analyse:	Kohlenstoff	Wasserstoff
gefunden	77,71	12,71
berechnet	77,65	12,95

für die Formel $C_{22}H_{22}O_2$.

Die Dampfdichte fand er = 6,03.

Einen Theil des so gereinigten Oels oxydirte er mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali. Das Destillat wurde in Kali gelöst, mit Schwefelsäure wieder abgeschieden, mit Wasser destillirt und an Baryt gebunden. Das Salz wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt in schönen, weissen seideglänzenden Nadeln erhalten.

Analyse:	Kohlenstoff	Wasserstoff	Baryt
gefunden	50,08	7,68	32,13
berechnet	50,08	7,94	31,96

für die Formel: $C_{20}H_{19}BaO_4$
caprinsaur. Baryt.

Ein weiterer Theil des Oels wurde mit verdünnter Salpetersäure so lange gekocht, bis sich das Destillat völlig in Kali löste. Die kalische Lösung wurde mit Schwefelsäure zersetzt, die Säure mit Wasserdämpfen rectificirt und an Baryt gebunden. Durch fractionirte Krystallisation konnte das Gemenge der Barytverbindungen in drei Salze geschieden werden. Die erste Krystallisation bestand aus caprinsaurem Baryt, eine weitere Krystallisation lieferte bei der Analyse Zahlen, welche am nächsten mit der Zusammensetzung des pelargonsauren Baryts stimmten, ein drittes Product bestand aus caprylsaurem Baryt.

Analyse desselben:	Kohlenstoff	Wasserstoff	Baryt
gefunden	45,00	6,95	36,52
berechnet	45,37	7,09	36,19

für die Formel: $C_{16}H_{15}BaO_4$.

Weitere Krystallisationsproducte wurden in zu geringer Menge erhalten, als dass sie hätten analysirt werden können. Der Verf. hat keinen Zweifel, dass sie den niederen Gliedern der Essigsäurereihe angehören. In der Salpetersäure konnte eine gewisse Menge von Oxalsäure nachgewiesen werden.

Verf. glaubt annehmen zu dürfen, dass die Verbindung $C_{22}H_{22}O_2$ ein Keton sei, da er sonst bei der Oxydation eine Säure mit C_{22}

hätte erhalten müssen. Er hält es für Methylcaprinol $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{19}O_2\\C_2H_3\end{matrix}\right\}$
Es war ihm nicht möglich, nach der Angabe von Wagner durch Sättigen einer alkoholischen Lösung von Rautenöl mit Ammoniak eine krystallisirte Ammoniakverbindung zu erhalten. Er theilt noch eine Beobachtung von Strecker mit, nach welcher dieser bei starker Abkühlung ebenfalls, wie Wagner, Krystalle erhalten habe, die jedoch nur etwa $^1/_2$ Proc. Ammoniak enthielten und nur unverändertes krystallisirtes Oel waren, welches bekanntlich erst über 0° schmilzt.

C. Zwenger u. *A. Kind.* Ueber die Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf Solanin.

Ann. Chem. Pharm. CXXIII, 341.

Löst man Solanin in kalter concentrirter Salzsäure, so erscheint bald bei gewöhnlicher Temperatur eine Trübung und nach 4—5 Tagen hat sich ein rothbrauner, etwas schleimiger Niederschlag ausgeschieden. Der durch ein Filter getrennte Niederschlag darf wegen seiner Löslichkeit nur einmal mit Wasser gewaschen werden; löst man in Weingeist, so fällt mit Ammoniak eine gelatinöse gelbe Masse aus, welche nach dem Auswaschen und Trocknen an der Luft in fein zerriebenem Zustande wiederholt mit Weingeist ausgekocht wurde, um unzersetztes Solanin und gebildetes Solanidin zu entfernen. Der so gereinigte Niederschlag enthält zwei neue Basen, die durch Aether getrennt werden können, indem die eine schon in der Kälte darin leicht löslich ist, während die andere nur in unbedeutender Menge aufgelöst wird.

Die in Aether schwerlösliche Base, welche die Verff.

Solanicin nennen, wurde behufs der Reinigung unter Zusatz von Salzsäure in Weingeist gelöst und die filtrirte Lösung durch Ammoniak gefällt. Der Niederschlag wurde mit Wasser gewaschen und unter der Luftpumpe getrocknet. Das so dargestellte Solanicin stellt eine amorphe, hell gelb gefärbte, spröde Masse dar, die sich in dünnen Schichten durchscheinend zeigt. In Aether, Wein-

geist und Wasser ist es schwer oder unlöslich. 1000 Th. Aether lösen in der Kochhitze nur 1/2 Th. Beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt das Solanicin als schwach gelblich gefärbte krystallinische Flocken; bei sehr langsamem Verdunsten in einem engen Reagensröhrchen erhielten die Verff. kleine weisse Nadeln. Wegen seiner Schwerlöslichkeit ist es fast ohne Geschmack und reagirt kaum alkalisch. Säuren neutralisirt es beinahe vollständig, beim Erhitzen färbt es sich nach und nach dunkelbraun und schmilzt erst, gewöhnlich unter theilweiser Zersetzung, über 250°. In Destillationsgefässen erhitzt zersetzt es sich unter Ausscheidung von Kohle und Destillation ölartiger Producte; an der Luft erhitzt brennt es mit russender Flamme. Durch concentrirte Säuren wird es in der Regel roth gefärbt, namentlich erzeugt concentrirte Schwefelsäure tropfenweise zur Lösung eines Solanicinsalzes gesetzt, eine schöne violette Färbung.

Analyse, als Mittel aus 4 Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen und 2 Stickstoffbestimmungen:

	Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff
gefunden	83,01	10,83	3,87
berechnet	83,10	10,80	3,88

für die Formel $C_{50}H_{39}NO$.

Die Salze des Solanicins sind amorph, harzartig, durchscheinend, von hell- bis rothgelber Farbe. Sie reagiren fast neutral, sind in Wasser leicht, noch leichter in Weingeist, aber nicht in Aether löslich. Die Lösungen, die sich beim Kochen schwach trüben, besitzen einen adstringirenden, bittern Geschmack und selbst im verdünnten Zustande eine intensiv gelbe Farbe. Die wässrigen Lösungen der Salze werden durch concentrirte Salzsäure ausgefällt.

Salzsaures Solanicin ergab 8,94 Proc. Chlor, entsprechend der Zusammensetzung $C_{50}H_{39}NO,HCl$. Es verbindet sich mit Platinchlorid zu einem Doppelsalze, welches aus der weingeistigen Lösung durch Aether in citrongelben Flocken niedergeschlagen wird und nach der Platinbestimmung die Zusammensetzung $C_{50}H_{39}NO, HCl,PtCl_2$ besitzt. Mit Goldchlorid bildet das salzsaure Salz ebenfalls eine Doppelverbindung, die aber leicht, selbst bei Lichtabschluss eine Reduction erfährt.

Die in Aether lösliche Base, welche durch die Einwirkung der concentrirten Salzsäure auf Solanin neben Solanicin gebildet wird, lieferte bei der Analyse Zahlen, die sehr nahe mit der Zusammensetzung des *Solanidins* übereinstimmen. Die Verff. sind deshalb geneigt, dieselbe nur als ein modificirtes Solanidin zu betrachten, welche Annahme auch dadurch unterstützt werde, dass die Base beim vorsichtigen Erhitzen im Kohlensäurestrom unter andern Zersetzungsproducten auch krystallisirtes Solanidin liefere.

A. Strecker. **Ueber die Zersetzung des Caffeins durch Barythydrat** [1].

Ann. Chem. Pharm. CXXIII, 360.

Kocht man eine warme concentrirte wässrige Lösung von Caffein mit dem doppelten Volum einer kochend gesättigten Lösung von Barythydrat in einer mit Kühler und Vorlage versehenen Retorte, so scheidet sich bald eine reichliche Menge von kohlensaurem Baryt aus. Das überdestillirte Wasser enthält von flüchtigen Körpern nur Ammoniak und Methylamin. Verf. hat dieselben in salzsaure Salze verwandelt und durch Alkohol von einander getrennt.

Das Filtrat von dem kohlensauren Baryt wurde mit Schwefelsäure übersättigt, von dem schwefelsauren Baryt abfiltrirt und im Wasserbade eingeengt. Es zeigten sich beim Erkalten farblose Krystalle, die sich bei Weingeistzusatz noch reichlich vermehrten. Sie stellen das schwefelsaure Salz einer neuen Base dar, welche Verf. als *Caffeidin* bezeichnet.

Die farblosen langen Nadeln des schwefelsauren Caffeidins sind in Weingeist nicht, in Wasser leicht löslich und von saurer Reaction. Ammoniak oder Kalilauge erzeugen in der wässrigen Lösung keine Fällung, setzt man aber ein Stückchen festes Aetzkali zu,

---

1) Literatur: Mulder Ann. Chem. Pharm. XXVIII, 321; Rochleder ibid. LXXIII, 56; Wurtz Compt. rend. XXX, 9, Jahresber. 1849, 384.

so scheidet sich das Caffeidin in ölartigen Tropfen auf der Oberfläche der Flüssigkeit aus. Es ist in Wasser und Weingeist sehr leicht, in Aether nur wenig löslich; durch Verdunsten der Lösungen krystallisirt es nicht und ist nicht unzersetzt destillirbar. Die Lösung des schwefelsauren Salzes liefert mit Platinchlorid keinen Niederschlag, das lufttrockene Sulfat verlor bei 100° nicht an Gewicht.

Analyse:	Kohlenstoff.		Wasserstoff.		Stickstoff.	Schwefelsäureanhydrid.
	I	II	I	II		
gefunden	31,11	31,5	5,3	5,4	20,7	29,8
berechnet	31,58		5,26		21,05	30,08

für die Formel $C_7H_{12}N_4O,SO_4H_2$.

Für die freie Base leitet sich hieraus die Formel $C_7H_{12}N_4O$ ab. Die Bildung derselben stellt Verf. in folgender Gleichung dar:

$$\underset{\text{Caffein.}}{C_8H_{10}N_4O_2} + H_2O = \underset{\text{Caffeidin.}}{C_7H_{12}N_4O} + CO_2$$

Der Verf. sagt, dass das Ammoniak und das Methylamin ihre Entstehung einem weiteren Zerfallen des Caffeidins oder einer andern Zersetzung des Caffeins zu verdanken haben. Er fand in der That in der Mutterlauge des schwefelsauren Caffeidins noch weitere bis jetzt nicht näher untersuchte Körper. Als er die Schwefelsäure durch kohlensauren Baryt ausgefällt hatte, erhielt er auf Zusatz von Chlorcadmium wasserhelle körnige Krystalle einer Cadmiumverbindung, welche kein Chlor enthielt. Die Menge, die ihm davon zu Gebote stand, reichte nicht zu genauerer Untersuchung hin.

Verf. drückt den Uebergang des Caffeins in Caffeidin durch folgende zwei rationelle Formeln aus:

$$\begin{matrix} C_2N_2 \\ \left.\begin{matrix} CO \\ C_3H_4O \\ 2\ CH_3 \end{matrix}\right\} N_2 \end{matrix} \qquad\qquad \begin{matrix} C_2N_2 \\ \left.\begin{matrix} H_2 \\ C_3H_4O \\ 2\ CH_3 \end{matrix}\right\} N_2 \end{matrix}$$

Er sagt: „dass die schwach basischen Eigenschaften des Caffeins durch den Austritt eines Säureradicals (CO) gesteigert wurden, stimmt mit andern bekannten Erfahrungen überein."

A. Strecker. **Notiz über eine eigenthümliche Oxydation durch Alloxan.**

Ann. Chem. Pharm. CXXIII, 363.

Verf. fand, dass sich eine Alloxanlösung mit einer Lösung von Alanin versetzt, purpurroth färbt. Beim gelinden Erwärmen des Gemischs entwickelte sich Kohlensäure und Aethylaldehyd und beim Erkalten schied sich Murexid aus, dessen Menge sich noch auf Zusatz von wenig Ammoniak vermehrte. In gleicher Weise verhält sich Leucin, es bildet sich Murexid, Amylaldehyd und Kohlensäure. Eine Lösung von Glycocoll färbt ebenfalls eine Alloxanlösung sogleich purpurroth und beim Erwärmen entweicht Kohlensäure. Alle Versuche den Aldehyd des Holzgeists zu erhalten, dessen Entstehung hier zu erwarten war, blieben resultatlos. Verf. vermuthet, dass sich durch weitere Aufnahme von Sauerstoff sogleich Ameisensäure gebildet habe oder diese weiter in Kohlensäure und Wasser übergegangen sei.

Dr. L. Gilmer. **Ueber die Identität von Melampyrin und Dulcit.**

Ann. Chem. Pharm. CXXIII, 372.

Das von Hünefeld [1]) in dem Kraut von *Melampyrum nemorosum* entdeckte, später von Eichler [2]) genauer untersuchte und auch in *Scrophularia nodosa,* sowie in *Rhinanthus crista galli* nachgewiesene *Melampyrin* besitzt den Analysen Eichler's zufolge die Formel $C_{12}H_{15}O_{13}$.

Die Unwahrscheinlichkeit einer solchen Zusammensetzung für einen selbst bei 200° unveränderlichen Körper, veranlasste den Verf. das Melampyrin einer wiederholten Untersuchung zu unterwerfen.

1) J. pr. Chem. VII, 233.

2) Jahresber. 1856, 665; Chem. Centralbl. 1859, 522.

Das zu Gebote stehende Melampyrin [1]) bildete schöne weisse Krystallkrusten und wurde mehrmals aus kochendem Wasser umkrystallisirt.

Es veränderte sich nicht bei 100° und verlor auch in höherer Temperatur nicht an Gewicht. Bei 182° (uncorrigirt) schmolz es und erstarrte beim Erkalten wieder krystallinisch. Eichler giebt den Schmelzpunkt des Melampyrins nur wenig abweichend davon (186°) an.

Beim Erhitzen in einem trocknen Luftstrom im Oelbad fing bei 275° Wasser zu entweichen an, indem sich dabei die Masse gleichzeitig zu bräunen begann.

Mit Salpetersäure erhitzt, lieferte das Melampyrin eine ansehnliche Menge von Schleimsäure. Die von der abgeschiedenen Schleimsäure abfiltrirte Lösung wurde mit kohlensaurem Kalk neutralisirt und filtrirt, worauf die Lösung einen Kupferoxyd in alkalischer Lösung reducirenden Körper enthielt. Der Niederschlag bestand grösstentheils aus oxalsaurem Kalk; Weinsäure oder Traubensäure konnte nicht darin aufgefunden werden.

Analyse:	Kohlenstoff.		Wasserstoff.	
	I	II	I	II
gefunden	39,46	39,70	7,87	7,90

Die Resultate lassen zunächst drei Formeln als möglich erscheinen, nämlich $C_{10}H_{12}O_{10}$, $C_{12}H_{14}O_{12}$, und $C_{14}H_{16}O_{14}$, da diese sämmtlich nahe zu derselben procentischen Zusammensetzung führen:

C_{10}	39,47	C_{12}	39,56	C_{14}	39,62
H_{12}	7,89	H_{14}	7,69	H_{16}	7,55
O_{10}	52,64	O_{12}	52,75	O_{14}	52,83
	100,00		100,00		100,00

Es bedurfte daher noch einer constant zusammengesetzten Melampyrinverbindung, um die Anzahl der Kohlenstoffäquivalente festzustellen und erschien hierbei die Barytverbindung am geeignetsten.

Zur Darstellung derselben kocht man Melampyrin mit Barythydrat und Wasser. Verf. nahm auf 12 Th. Melampyrin 10 Th.

1) Es war bezogen von E. Merck in Darmstadt.

krystallisirtes Barythydrat. Die beim Erkalten der filtrirten und luftdicht verschlossenen Lösung sich abscheidenden, wohl ausgebildeten Krystalle wurden mit Weingeist abgewaschen und sogleich im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Zuletzt wurden sie bis 140° im Luftbade erwärmt, wodurch alles Krystallwasser sich entfernen liess.

Analyse:	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Baryt.
gefunden	22,4	4,1	49,9
berechnet	22,7	3,8	48,3

für die Formel $C_{12}H_{12}O_{10}2BaO$.

Die über Schwefelsäure getrockneten Krystalle verloren beim Erwärmen auf 140° 20 Proc. Wasser, entsprechend einem Wassergehalt von 9 Aeq. (berechnet 20,3 Proc. Wasser), womit die Barytbestimmung derselben ebenfalls übereinstimmt, indem durch zwei Versuche 38,7 und 38,5 Proc. Baryt erhalten wurden, während die Formel $C_{12}H_{12}O_{10}2BaO + 9$ aq. 38,4 Proc. verlangt.

Die Formel des Melampyrins ist hiernach $C_{12}H_{14}O_{12}$.

Nach diesen Versuchen ist eine Uebereinstimmung in der Zusammensetzung, den Zersetzungsproducten und den Verbindungen des Melampyrins und des von Laurent *Dulcose*, von Jacquelain *Dulcine*, jetzt gewöhnlich *Dulcit* genannten Körpers, der einmal im Jahre 1848 in grossen Knollen von unbekannter Abkunft von Madagascar nach Paris eingeführt wurde, nicht zu verkennen. Hinsichtlich der physikalischen Eigenschaften ist kein merklicher Unterschied beider Körper zu bemerken. Beide bilden farblose durchsichtige Krystalle, meist zu Krusten vereinigt, von schwach süssem Geschmack, neutral, mit Hefe nicht gährungsfähig, ohne Rotationsvermögen.

Laurent hat die Krystallform des Dulcits bestimmt; er beschreibt sie als monoklinometrische Prismen, deren stumpfe Kanten gerade abgestumpft sind, nebst dem Octaeder und der basischen Endfläche ($\infty P; \infty P \infty; +P; -P; 0P$.) Als Kantenwinkel fand Laurent $\infty P : \infty P = 112°$; $+P : -P = 115° 26'$; $\infty P : +P = 134° 42'$.

Das Melampyrin erhielt Verf. beim Verdunsten seiner wässrigen Lösung bei gelinder Wärme in ziemlich deutlichen glänzenden

Krystallen. Die beobachteten Flächen waren ∞ P; + P; — P; + P ∞; — P ∞, mit den Kantenwinkeln ∞ P : ∞ P = 112° + P : — P = 115° 45′ und ∞ P : + P = 134° 45′. Die Identität der Krystallform beider Körper ist hierdurch erwiesen.

Den Schmelzpunkt des Melampyrins bestimmte Verf. zu 182°, Laurent giebt den Schmelzpunkt des Dulcits zu 190°, Jacquelain denselben zu 182° an. Beide Stoffe [1]) gehen aus dem geschmolzenen Zustande beim Erkalten wieder in den krystallinischen über.

Die Zusammensetzung des Dulcits fanden Laurent und Jacquelain der Formel $C_{12}H_{14}O_{12}$ entsprechend. Der Dulcit zerlegt sich beim Erhitzen auf 275° (Jacquelain), ohne sich dabei bedeutend zu färben.

Mit Salpetersäure erhitzt, liefert er Schleimsäure (Laurent); gleichzeitig bildet sich eine Kupferoxyd in alkalischer Lösung reducirende Zuckerart und kleine Mengen von Traubensäure (Carlet) [2]). Bei dem Melampyrin machte Verf. dieselben Beobachtungen, doch gelang es ihm nicht, Traubensäure nachzuweisen, wahrscheinlich wegen der geringen Menge des hierzu verwendeten Melampyrins.

Der Dulcit bildet mit den Metalloxyden meist lösliche krystallisirbare Verbindungen. Die leicht krystallisirbare Barytverbindung entspricht nach Laurent der Formel $C_{12}H_{12}O_{10}2BaO$ (bei 170° getrocknet) und enthält lufttrocken noch 14 Aeq. Krystallwasser, während Verf. nur 9 Aeq. Wasser fand. Mit Bleizuckerlösung und Ammoniak giebt der Dulcit einen Niederschlag, ebenso das Melampyrin.

Das Melampyrin bildet nach Eichler's Angaben mit Schwefelsäure eine gepaarte Säure, die mit Baryt ein in Wasser lösliches, klebriges oder gummiartiges Salz giebt und durch Silberlösung oder

---

1) Der von Kubel (J. pr. Chem. LXXXV, 372) aus *Evonymus europaeus* dargestellte krystallinische Stoff von der Zusammensetzung $C_{12}H_{14}O_{12}$, welchen er *Evonymit* nennt, ist offenbar ebenfalls Dulcit. Den Schmelzpunkt desselben fand Kubel bei 182°, die Krystallform monoklinometrisch.

2) Compt. rend. LI, diese Zeitschr. III, 656 und Compt. rend. LIII, 343; diese Zeitschr. V, 79.

Bleiessig nicht gefällt wird. Ebenso verhält sich der Dulcit nach den Angaben von Jacquelain.

Verf. stellte noch aus rohem Dulcit den reinen Körper dar und fand, dass derselbe in seinem ganzen Habitus nicht von dem Melampyrin zu unterscheiden war.

Bei der Bestimmung der Löslichkeit beider Substanzen in kaltem Wasser fand Verf., dass 100 Th. Wasser von 15° nahezu 32 Th. Dulcit und 100 Th. Wasser von 16° nahezu 34 Th. Melampyrin lösen.

Beide Körper sind in Weingeist nur in geringer Menge löslich.

Aus dem Angeführten möchte sich zur Genüge ergeben, dass Melampyrin und Dulcit identisch sind.

Dr. L. Gilmer. Ueber zweifach-salicylsaures Aethylenoxyd.

Ann. Chem. Pharm. CXXIII, 377.

Beim Zusammenbringen von trocknem salicylsaurem Silberoxyd und Bromäthylen findet bei gelindem Erwärmen eine Einwirkung statt, indem die Masse sich gelb färbt. Destillirt man überschüssiges Bromäthylen ab und zieht den Rückstand mit warmem Alkohol aus, so bleibt nur Bromsilber zurück.

Aus der alkoholischen Lösung fällt Aether farblose Krystalle, die nach dem Umkrystallisiren als weisse Nadeln von fettartigem Glanz erscheinen.

In Wasser sind sie unlöslich, ebenso in kohlensauren und caustischen Alkalien; dagegen lösen sie sich leicht in Alkohol.

Sie schmelzen bei 83° und erstarren beim Erkalten wieder krystallinisch.

Analyse:	Kohlenstoff.		Wasserstoff.	
	I	II	I	II
gefunden	62,2	64,2	4,7	4,7
berechnet	63,6		4,6	

für die Formel $C_{32}H_{14}O_{12} = 2\left.\begin{matrix}C_4H_4\\(C_{14}H_5O_4)\end{matrix}\right\}O_4$.

Die Salicylsäure verhält sich daher gegen Aethylenoxyd wie eine *einbasische* Säure und die Verbindung ist als *zweifach-salicylsaures Aethylenoxyd* zu bezeichnen.

Mit Phosphorchlorid erwärmt, entwickelte es viel Salzsäure, Phosphoroxychlorid und Aethylenchlorid (das Destillat schied auf Zusatz von Kali Aethylenchlorid ab); der Rückstand bildete eine in Alkohol und Aether leicht lösliche Masse, die keine Neigung zur Krystallisation zeigte und dem von Gerhardt beschriebenen Anhydrid der Salicylsäure ähnlich war.

W. *Heintz.* **Ueber den Acetoxacetsäureäther (Acetoglycolsäureäther).**

Ann. Chem. Pharm. CXXIII, 325.

Darstellung. Zur Darstellung dieses Aethers schloss Verf. zuerst eine Mischung von geschmolzenem, gepulverten essigsauren Natron mit Monochloressigsäureäther und Alkohol in ein Rohr ein und erhitzte 14 Stunden lang zuerst auf 135° zuletzt auf 150°. Es zeigte sich dabei, dass der Alkohol ebenfalls an der Reaction Theil nahm, nach folgender Gleichung hatte sich Essigsäureäther, Glycolsäureäther und Chlornatrium gebildet:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3\Theta\\Na\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}C_2H_2\Theta\\Cl\\C_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}C_2H_2\Theta\\H\\C_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}C_2H_3\Theta\\C_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Es hatte sich nur eine äusserst geringe Menge Acetoxacetsäureäther gebildet und durch Verminderung des Alkoholzusatzes gelang es ebenfalls nicht, die Bildung einer grösseren Menge des Aethers zu bewirken. Als der Alkohol vollständig weggelassen wurde, erhielt Verf. grössere Mengen des Aethers, es stellten sich jedoch der Trennung desselben von dem Monochloressigsäureäther bedeutende Schwierigkeiten entgegen, so dass der Verf. schliesslich bei folgendem Verfahren stehen blieb. Er erhitzte die Mischung so lange bei 165—175°, bis in einen mit Aether dargestellten Auszug kein Chlor mehr überging. Man erreicht dies am besten, wenn man das bei der ersten Behandlung erhaltene und noch unreine

Product, nachdem man aus dem ätherischen Auszug den Aether durch Destillation entfernt hat, ein zweitesmal mit einer neuen Portion essigsauren Natrons einschmilzt und noch 24 Stunden auf 175° erhitzt. Die durch Ausziehen mit absolutem Aether und Abdestilliren des letzteren im Wasserbade erhaltene Flüssigkeit kann man in einer Retorte, deren Hals schwach ansteigend gestellt ist, der Destillation unterwerfen. Der Kochpunkt stieg sehr schnell auf 176,5°, ohne dass Flüssigkeit in die Vorlage überdestillirt war. Trieb man nun durch lebhaftes Sieden nach und nach etwas Flüssigkeit über, so stieg das Thermometer auf 178°. Das bei nun abwärts geneigtem Retortenhals zwischen 178/180° Aufgesammelte lieferte bei nochmaliger Fractionirung im mittleren Destillat den reinen Acetoxacetsäureäther.

Eigenschaften. Der Acetoxacetsäureäther, dessen Zusammensetzung Verf. durch die Formel

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_2H_2\Theta \\ C_2H_3\Theta\end{matrix}\right\}\Theta \\ C_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$$

ausdrückt, ist eine farblose ölartige, aber dünnflüssige Flüssigkeit von schwachem fruchtartig-ätherischem Geruche, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Auch in vielem Wasser löst er sich vollkommen auf und die Lösung reagirt nur schwach sauer. Mit wenig Wasser geschüttelt bleibt der grösste Theil ungelöst und sinkt in ölartigen Tropfen zu Boden. Entzündet brennt er anfangs mit vollkommen blauer nicht merklich leuchtender Flamme. Kommt er ins Kochen, so wird die Flamme gelb, aber ihre Leuchtkraft ist auch jetzt noch gering.

Siedepunkt 179°; spec. Gew. bei 17° = 1,0993 [1]).

Dampfdichte gefunden = 5,1954, berechnet = 5,0554.

Beim Behandeln mit wässrigem Ammoniak bildete sich essigsaures und glycolsaures Ammoniak, Acetamid und Glycolamid. Alko-

1) Verf. bemerkt hierzu, dass diese Zahl noch um ein Unbedeutendes zu hoch sein möchte, da der Aether noch etwas Monochloressigsäureäther enthielt, dessen spec. Gew. er zu 1,168 fand.

holisches Ammoniak lieferte Glycolamid, Acetamid und Alkohol. Es gelang dem Verf. auf keine Weise das Amid der Acetoxacetsäure darzustellen.

Kocht man den Aether mit einer geringen Menge Wasser, so löst er sich nicht vollkommen auf, aber die wässrige Flüssigkeit trübt sich beim Erkalten, ein Beweis, dass der Aether in heissem Wasser löslicher ist als in kaltem.

Bringt man eine Basis zu der Flüssigkeit, so löst sich der Aether rasch auf. Ist die Basis im Ueberschuss vorhanden, so bildet sich glycolsaures und essigsaures Salz.

Acetoxacetsaurer Kalk wurde auf folgende Weise dargestellt: der Aether wurde in Wasser gebracht und zu diesem nicht ganz die aequivalente Menge vorher durch heftiges Glühen vollkommen von Kohlensäure befreiter Kalk zugesetzt. Nach längerem Kochen wurde die noch alkalisch reagirende, aber auch noch nach dem Aether riechende Flüssigkeit mit Kohlensäure gesättigt und dann sofort im Vacuum der Verdunstung unterworfen. Der dabei sich ausscheidende glycolsaure Kalk wurde entfernt und die Mutterlauge noch weiter verdunstet, bis kein glycolsaurer Kalk mehr auskrystallisirte.

Die übrig bleibende Flüssigkeit wurde nun im Vacuum beinahe zur Trockene verdunstet, wobei der acetoxacetsaure Kalk in kleinen prismatischen Krystallen anschoss, die man zwischen Fliesspapier stark auspresste, dann mit einem Gemisch von gleichen Theilen Alkohol und Wasser durchtränkte und nochmals auspresste. Die erhaltenen Krystalle wurden noch ein- oder zweimal umkrystallisirt und gepresst, bis sie von essigsaurem Salz gänzlich frei waren. Dies wurde ermittelt durch Bestimmung des Kalkgehalts. Die Menge des erhaltenen Products war zu gering, um viele Versuche damit anstellen zu können. Verf. überzeugte sich jedoch, dass das Salz in Alkohol nur sehr schwer, in absolutem wohl ganz unlöslich ist und dass es durch Kochen mit Kalkhydrat in essigsauren und glycolsauren Kalk zerfällt.

Analyse. Das Salz verlor bei 110° 12,94 und 12,57 Proc. Wasser. Die Kalkbestimmung des wasserfreien Salzes ergab 15,17 und 14,95 Proc. Calcium. Die Verbrennung lieferte 34,57 Proc. Koh-

lenstoff und 3,88 Proc. Wasserstoff. Die Berechnung für die Formel $C_4H_5CaO_4$ verlangt 35,04 Kohlenstoff, 3,65 Wasserstoff, 14,60 Calcium. Das bei 110° entwichene Wasser entspricht 1 Molekül Krystallwasser H_2O. Hieraus berechnet sich 11,61 Proc. Wasser. Baryt- und Silbersalz konnten nicht rein dargestellt werden.

W. Heintz. **Verhalten des Glycolamids zu Basen und Säuren.**

Ann. Chem Pharm. CXXIII, 315.

Aus den Versuchen des Verf., das Glycolamid mit Basen (Kali-, Natron-, Baryt-, Kupferoxydhydrat) zu verbinden, folgt, dass sich dasselbe mit den genannten Basen nicht verbindet und dass es durch dieselben erst in der Kochhitze in Ammoniak und in glycolsaures Salz verwandelt wird. Gegen Säuren verhält es sich anders. Unter dem Einflusse wässriger Salzsäure wird es schon in der Kälte in Salmiak und in Glycolsäurehydrat zerlegt; Salpetersäure verhält sich ganz analog.

Bei Einwirkung trocknen Salzsäuregases auf Glycolamid wurde, je nachdem die Temperatur niedriger oder höher gewählt wurde, salzsaures Glycolamid oder ein Gemisch von Salmiak und Glycolid gebildet.

E. Baudrimont. **Ueber die Einwirkung der Chlorverbindungen des Phosphors auf einige Schwefelmetalle.**

Compt. rend. LV, 277.

Verf. theilt folgende Beobachtungen mit:

1) Dreifach-Chlorphosphor greift bei der Rothglühhitze leicht die Schwefelverbindungen der Metalle an; so tritt bei Baryum und Calciumsulfür etc. eine schöne Feuererscheinung ein und es bildet sich sogleich Dreifach-Schwefelphosphor (PS_3) und die entsprechenden Chlormetalle. Bei den Schweflungsstufen des Antimons, Bleis, Quecksilbers etc. entsteht anfangs ein Sulfophosphür durch die Vereinigung des gebildeten Phosphorsulfürs mit den Metallver-

bindungen, welches aber durch einen Ueberschuss des Phosphorchlorürs zerlegt und in PS_3 übergeführt wird.

2) Fünffach-Chlorphosphor wirkt auf Schwefelwasserstoff eben so ein wie auf Wasser: er erzeugt im Anfange Phosphorsulfochlorid PCl_3S_2 und dann bei einer erhöhten Temperatur Phosphorsulfid PS_5.

3) Gerade so verhält sich der Fünffach-Chlorphosphor den Schwefelverbindungen der Alkalimetalle und alkalischen Erdmetalle gegenüber.

4) Mit Antimon-, Zinn-, Blei-, Quecksilbersulfür etc. liefert er dasselbe Endresultat, jedoch lässt er als intermediäre Producte Sulfophosphüre die dem PS_3, nicht PS_5, correspondiren, entstehen.

5) Die Einwirkung des PCl_5 auf Antimonsulfür stellt sich als die leichteste und ergiebigste Bereitungsart des Phosphorsulfochlorids heraus, wie Verf. dies früher gezeigt hat [1]).

6) Das Phosphorsulfochlorid wirkt auf Schwefelmetalle in durchaus gleicher Weise wie der Fünffach-Chlorphosphor.

7) Das Quecksilbersulfophosphür kann durch Einwirkung von PCl_3 oder PCl_5 auf Zinnober rein dargestellt werden und hat die Zusammensetzung $PS_3,3HgS$. Es gehört also einer Reihe von Sulfosalzen an die verschieden ist von derjenigen, welche Berzelius [2]) kennen gelehrt hat.

F. Wöhler. Blei von kupferrother Farbe.

Ann. Chem. Pharm. Supplement II, 135.

„Wenn man den elektrischen Strom durch eine Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd gehen lässt, so nehmen die am negativen Pol abgeschiedenen Krystallblätter von Blei nach einigen Stunden unter fortdauernder Wirkung des Stroms zuweilen vollkommen die Farbe des blanken metallischen Kupfers an, welche Veränderung sich dann auch mehr oder weniger weit auf den übrigen Bleibaum ausdehnt. Nie aber gelingt es, die Verwandlung vollständig zu

1) Diese Zeitschrift V. 119.

2) Ann. Chem. Pharm. XLVI. 265. d. R.

erhalten und bei Einwirkung von Strömen von der verschiedensten Stärke und Dauer, bei Anwendung der verschiedensten Bleisalze, in kalter und in heisser, in neutraler und in saurer Lösung, tritt die Erscheinung bald ein, bald bleibt sie ganz aus, so dass sie ganz vom Zufall, das heisst von einem Umstande abhängt, der bis jetzt der Beobachtung entgangen ist.

Die kupferfarbenen Blätter, möglichst von den gewöhnlichen Bleiblättern getrennt, zuerst mit Wasser und dann zur Verhütung der Oxydation mit Alkohol gewaschen und getrocknet, haben vollkommen das Ansehen von metallischem Kupfer und behalten auch an der Luft Farbe und Glanz. In verdünnter Salzsäure und Salpetersäure verändern sie sich nicht. In letzterer lösen sie sich beim Erwärmen auf, indem selbst die letzten Blättchen noch kupferroth bleiben. In Alkalien sind sie unveränderlich. Mit Wasser benetzt der Luft ausgesetzt bilden sie rasch weisses schimmerndes Bleioxydhydrat, ohne dass sie aber selbst nach Monaten ganz verschwinden. In ganz luftfreiem Wasserstoffgas bleiben sie noch bei ungefähr 200° unverändert, darüber aber schmelzen sie zu kleinen Kugeln von gewöhnlichem Blei. Mit Eisenchlorid übergossen, verschwindet die rothe Farbe augenblicklich und die Blättchen werden bleigrau. Dass die Farbe nicht von zufällig anwesendem Kupfer herrührt, braucht nicht bemerkt zu werden.

So lange es nicht gelingt, dieses rothe Blei willkürlich darzustellen, um es näher untersuchen zu können, muss man sich bezüglich der Ursache seiner Farbe auf Vermuthungen beschränken. Das merkwürdigste würde sein, wenn es Blei in einem allotropischen Zustande wäre. Andrerseits könnte es ein Wasserstoff-Blei sein. Allem Anscheine nach bildet indessen die kupferfarbene Substanz nur einen dünnen Ueberzug, der aber der Einwirkung der Salpetersäure und des Wassers bei Luftzutritt länger widersteht, als das Blei, welches er bedeckt. Diese Substanz in dünnen Häutchen von dem Blei bei der Auflösung in der Säure abgelöst, erscheint aber selbst unter dem Mikroskop vollkommen undurchsichtig, so dass die Annahme, die Farbe könne von einer sehr dünnen Lage eines farbigen durchsichtigen Körpers herrühren, durch den die glänzenden Bleiflächen durchscheinen und dadurch das

kupferrothe Ansehen bekommen, unstatthaft ist. Bleisuperoxyd könnte der Ueberzug schon darum nicht sein, weil er sich am negativen Pole bildet."

E. Lenssen u. *J. Löwenthal.* Oxalsaures Thonerde-Natron.

J. pr. Chem. LXXXVI, 314.

Wenn man den Niederschlag von basisch-schwefelsaurer Thonerde, der entsteht, wenn man Alaun mit überschüssiger Soda versetzt, einträgt in eine siedende Lösung, die auf 1 Aeq. krystallisirte Soda gerade 3 Aeq. Oxalsäure enthält, und lässt die Lösung während längerer Zeit mit einem Ueberschuss des Niederschlags sieden, so enthält das Filtrat ein Salz in Lösung, das sich nach Verlauf von Monaten in schönen Krystallen ausscheidet. Die Krystalle werden am grössten, wenn die Flüssigkeit bis auf ein spec. Gew. von 1,09 gebracht worden ist.

Im lufttrocknen Zustande ergaben die Krystalle die folgende Zusammensetzung:

$$Al_2O_3,C_4O_6,+\left.\begin{matrix}NaO\\NaO\end{matrix}\right\}C_4O_6+10aq.$$

	Berechnet.		Erhalten.
2NaO	62	17,85	17,42
Al_2O_3	51,2	14,75	15,14
$2C_4O_6$	144	41,48	41,4
10HO	90	25,92	
	347,2	100,00	

Die Krystallform gehört dem rhombischen System an und stellt eine Combination von verticalen Prismen mit brachydiagonalen Domen dar. — An der Luft bleibt das Salz unverändert, in Wasser ist es schwerlöslich, es findet auch sehr bald Zersetzung statt, indem Thonerde (vielleicht eine basisch-oxalsaure Thonerde) sich ausscheidet.

Carl Than. **Vorkommen des Rubidiums in der Holzasche.**

Ann. Chem. Pharm. Supplement, II. 84.

Die Asche des Eichenholzes *(Quercus pubescens)*, welches als Heizmaterial im Pesther Universitätslaboratorium benutzt wird, wurde mit destillirtem Wasser ausgekocht und unter Zusatz von etwas Salpetersäure eingedampft und dann schwach geglüht. Die weisse Salzmasse in Wasser gelöst, wurde mit etwas Chlorwasserstoff theilweise gesättigt und durch etwa $^1/_{100}$ der zur Fällung des gesammten Kaliums erforderlichen Menge Platinchlorids in verdünnter warmer Lösung gefällt. Der erhaltene gelbe Niederschlag zeigte im Spectralapparat (von Steinheil) blos das Spectrum des Kaliums. Nach fünfmaliger Auskochung des Niederschlags mit geringen Mengen destillirten Wassers konnte man im Spectrum desselben zwischen den Linien Kβ und Srδ einen der ersteren etwas näher liegenden schwachen Doppelstreifen wahrnehmen, welcher für Rubidium charakteristisch ist. Um das Rubidiumspectrum rein zu erhalten, wurde der Niederschlag durch schwaches Glühen in Wasserstoff reducirt, mit Wasser ausgekocht, die Lösung mit etwa $^1/_5$ der zur vollständigen Fällung erforderlichen Menge verdünnten Platinchlorids neuerdings gefällt. Der erhaltene Niederschlag zeigte nach fünfmaliger Auskochung das Rubidiumspectrum mit den Linien Rb α, β, γ, δ und ausserdem drei Paare von Linien im Orange, Gelb und Grün, prachtvoll, ohne eine Spur der charakteristischen Kaliumlinien, so dass die Gegenwart des Rubidiums in der Asche des Eichenholzes als erwiesen zu betrachten ist. Caesium konnte Verf. in derselben Asche nicht wahrnehmen.

O. L. Erdmann. **Vorkommen und Gewinnung des Rubidiums.**

J. pr. Chem. LXXXVI, 254.

„Die Rückstände von der Bereitung des Lithions aus Lepidolith, welche R. Bunsen (Ann. Chem. Pharm. CXXII. 347; diese Zeitschr. V, 445) aus der Mineralwasser-Anstalt des Herrn Dr. Struve in Dresden (nicht Leipzig) erhielt, fand derselbe überaus reich an Rubidium und es enthielten dieselben 19,75 Proc. Chlorrubidium

und daneben auch etwas Cäsium. Indessen sind diese Rückstände sehr ungleich zusammengesetzt. Ich erhielt aus 3 Kilogrammen von solchen nur wenige Gramme Chlorrubidium und eine sehr kleine Menge Chlorcäsium. Nach einer mir von Hrn. Dr. Struve gemachten Mittheilung ist bei Aufschliessung des Lepidoliths, von welcher diese Rückstände stammten, die Temperatur höher als früher gehalten und das Rubidium dabei wahrscheinlich verflüchtigt worden.

Als ein überall leicht zugängliches, wenn auch nicht sehr reichhaltiges Material für die Gewinnung von Rubidium kann die Potasche dienen. Mehrere Sorten von Potasche sind in meinem Laboratorium in Bezug auf einen Gehalt an Rubidium untersucht worden und zwar ungarische, illyrische, deutsche und russische. Sie enthielten sämmtlich Rubidium und zwar anscheinend eben so viel, als sich in einer gemischten Tabaksasche fand. In allen diesen Potaschen konnte auch Lithion leicht nachgewiesen werden, dagegen kein Cäsium.

Zur Gewinnung des Rubidiums sättigt man die Potasche mit Salzsäure, dampft ab, um den grössten Theil des Chlorkaliums auskrystallisiren zu lassen und fällt die Mutterlauge mit Platinchlorid. Den Niederschlag kocht man wiederholt mit kleinen Mengen Wassers aus, bis bei Prüfung einer Probe des ungelöst bleibenden Theils mittelst des Spectralapparats die Rubidiumlinien, besonders die doppelte violette neben den Kaliumlinien deutlich erscheinen. Man reducirt dann das Platindoppelsalz durch gelindes Erhitzen im Wasserstoffstrome, zieht das kaliumhaltige Chlorrubidium mit heissem Wasser aus, fällt die Lösung aufs Neue in der Siedehitze mit Platinchlorid, giesst die Flüssigkeit noch warm von dem Niederschlage ab und wiederholt die Reduction desselben und die Fällung mit Platinchlorid in der Wärme so oft, bis das Platindoppelsalz, oder besser das daraus abgeschiedene Chlorid, bei der Prüfung mit dem Spectralapparate nur noch die Rubidiumlinien ohne die Kaliumlinien zeigt."

Berichtigung. S. 516 Z. 16 v. o. soll heissen $Є_2Cl_6$; S. 517 Z. 4 v. o. soll heissen $2[(ЄH'''Є_2H_5')''Cl_2]$, statt $2(ЄH'''Є_2H_5')''$.

Ueber ein Ammonium-Kupfercyanid.

Von *E. J. Mills.*

(Eingesandt am 21. August 1862.)

Fügt man zu einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd-Ammoniak Cyankalium bis kurz vor Eintreten der Entfärbung, so setzt sich beim Stehen eine reichliche Menge eines blauen krystallinischen Salzes ab, das leicht durch wiederholtes Auswaschen mit kaltem destillirten Wasser rein erhalten werden kann. Sehr schöne, wenn auch nicht grosse Krystalle (manchmal vier-, manchmal sechsseitige Blättchen), erhält man, wenn man die Mutterlauge von der ersten Krystallisation der Ruhe überlässt. Der auf diese Weise dargestellte und im Vacuum getrocknete Körper lieferte bei der Analyse folgende Resultate:

0,2810 grm. mit Königswasser und später mit Kalihydrat gekocht, lieferten 0,1948 grm. Kupferoxyd.

0,3370 grm. auf dieselbe Weise behandelt gaben 0,2323 grm. Kupferoxyd.

0,3085 grm. gaben nach Peligot's abgeändertem Verfahren mit Natron-Kalk 0,107058 grm. Ammoniak.

0,3520 grm. gaben bei gleicher Behandlung 0,120275 grm. Ammoniak.

0,7030 grm. lieferten bei der Verbrennung 0,3625 grm. Kohlensäure und 0,1705 grm. Wasser.

0,8640 grm. gaben hierbei 0,4420 grm. Kohlensäure und 0,2150 grm. Wasser.

Diese Zahlen entsprechen der Formel

$$Cu_6N_7H_9C_4 = Cu_6Cy_43NH_3,$$

wie aus folgender Zusammenstellung der berechneten und gefundenen Mengen hervorgeht:

	berechnet		gefunden I	gefunden II
Cu_6 =	190,2	55,10	55,35	55,04
N_7 =	98,0	28,39	28,58	28,14
C_4 =	48,0	13,90	14,06	13,95
H_9 =	9,0	2,61	2,69	2,76.
	345,2	100,00.		

Dieses Salz steht in enger Beziehung zu einer von Liebig [1]) beschriebenen Verbindung, welcher die Formel

$$Cu_5Cy_3 2NH_3$$

entspricht, denn stellt man folgende rationelle Formeln auf:

Liebig's Salz $(Cu_2H_3NCy)_2,CuCy$

Neues Salz $(Cu_2H_3NCy)_2(CuH_3NCy),CuCy$,

so ist klar, dass beide als homolog betrachtet werden können, indem man 1 Atom Cuprammoniumcyanid als Differenz annimmt.

Zersetzung des Salzes. Beim Erwärmen mit Wasser tritt schon unter 40° C. eine rasche Zersetzung des Salzes ein, es entwickelt sich Ammoniak und Blausäure, während Kupferoxyd und weisses Kupfercyanür zurückbleibt und die heiss filtrirte Lösung scheidet beim Abkühlen Krystalle eines Körpers von metallischem Glanze und blass violetter Farbe ab. Diese können nicht ohne Zersetzung umkrystallisirt werden. Ihr Pulver ist in hohem Grade elektrisch.

Lässt man die Mutterlauge dieses violetten Salzes einige Tage an einem warmen Orte stehen, so setzt sich eine ansehnliche Menge eines inNadeln krystallisirenden, schön grün gefärbten Salzes ab. Auch dieses wird beim Kochen mit Wasser zersetzt. Ich habe vergeblich gesucht zu einer Formel für diese zwei letzten Salze zu gelangen. Die Zusammensetzung beider war, wie man aus folgenden Zahlen sieht, die einer grossen Reihe von Bestimmungen entnommen sind, ziemlich übereinstimmend.

	Violettes Salz.	Grünes Salz.
Kupfer	59,91	59,04
Stickstoff	23,70	24,62
Kohlenstoff	13,63	13,96
Wasserstoff	2,55	2,43
	99,79	100,05

Diese Zahlen führen zu dem Schluss, dass beide Salze isomer sind.

1) Anmerkung zur Abhandlung: „Ueber Carl Mohr's volumetrische Bestimmung der Blausäure durch Kupfersalze", Ann. Chem. Pharm. XCV, 118. Die Analyse des Salzes ist von Hilkenkamp, ibid. XCVII, 218.

Ueber Gentianin.

Von *Professor Dr. H. Ludwig* in Jena.

(Vorgelegt in der Sitzung am 30. Januar 1862.)[1].

Mein Assistent A. Kromayer hat in der Zeit vom October 1861 bis jetzt sich mit der Untersuchung des Gentianins beschäftigt, dessen Darstellung in farblosen Krystallen ihm gelungen ist. Ein weingeistiges Extract der frisch (in der Nähe von Solothurn von einem meiner früheren Zuhörer) gesammelten Wurzel von *Gentiana lutea* wurde mit Wasser aufgenommen und zweimal nach einander mit Thierkohle (gekörnter Knochenkohle) behandelt, wobei es den Bitterstoff an diese abgab. Durch Weingeist ausgezogen, vom Auszug der Weingeist abdestillirt, der Rückstand mit Bleioxyd erwärmt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt, zum Syrup verdampft und dieser mit Aether geschüttelt, gab Krystalle, die weiter gereinigt farblos wurden. Der Geschmack dieses Enzianbitters oder Gentiopikrins ist rein bitter, es löst sich sehr leicht in Wasser und Weingeist, nicht in Aether, wird weder von Gerbsäure noch von Bleiessig gefällt, ist völlig neutral, wird durch Alkalien gelb. Eisenchlorid färbt es nicht auffallend.

Mit Salzsäure oder Schwefelsäure, ja schon mit Oxalsäure oder Essigsäure erwärmt, spaltet es sich sehr leicht in gährungsfähigen Zucker und einen bräunlich gelben, amorphen Körper, das Gentiogenin.

Zwei Analysen des Gentiopikrins gaben:

	I.		II.		Mittel.
C =	52,158	—	51,907	—	52,032
H =	6,400	—	6,533	—	6,466
O =	41,442	—	41,560	—	41,502
	100,000	—	100,000	—	100,000

Die Formel $C_{40}H_{30}O_{24}$ verlangt:

C =	51,948
H =	5,494
O =	41,558
	100,000

1) Als Separatabdruck aus den Wiener Akademieberichten vom Verf. eingesandt.

Das lufttrockene Gentiopikrin verliert bei 100° C. 2,5 Proc. Wasser. $2(C_{40}H_{30}O_{24}) + 3HO$ fordert 2,83 Proc. Wasser. Die Krystalle verwittern sehr leicht.

Drei Spaltungsversuche mit 0,852 — 0,706 und 0,888 Grm. Substanz gaben 40,18—31,86 und 33,85 Proc. $C_{12}H_{12}O_{12}$, aus der Kohlensäure bei der Gährung ermittelt.

Die Spaltungsgleichung $C_{40}H_{30}O_{24} = C_{12}H_{12}O_{12} + C_{28}H_{18}O_{12}$ verlangt 38,8 Proc. Zucker. Dass die beiden letzten Bestimmungen unter dieser Zahl blieben, liegt wohl darin, dass der Zucker erst durch Fällung mit Aether aus weingeistiger Lösung zu reinigen versucht wurde, was bei der ersten Bestimmung nicht geschah.

Zur Prüfung der Formel des Gentiogenins $= C_{28}H_{18}O_{12}$ standen uns leider wegen Löslichkeit des Gentiogenins nur 0,137 Grm. desselben zur Elementaranalyse zu Gebote. Diese bei 100° C. getrocknet, gaben 0,317 Grm. Kohlensäure und 0,086 Wasser, was der folgenden Zusammensetzung in 100 Theilen entspricht.

	Berechnet.		Gefunden.
C_{28} =	63,636	—	63,102
H_{16} =	6,060	—	6,934
O_{10} =	30,304	—	29,964
	100,000	—	100,000

Die Wasserstoffbestimmung ist zu hoch, wahrscheinlich in Folge der zur Analyse verwendeten kleinen Menge von Substanz.

Diese Formel lässt sich mit der des Gentianins (Gentisin- oder Enziansäure) in einfache Beziehung bringen. Gentianin $= C_{28}H_{16}O_{10}$. Gentiogenin $= C_{28}H_{16}O_{10}$.

Das lufttrockene Gentiogenin enthält 2 Aeq. Wasser. Die Formel $C_{28}H_{16}O_{10} + 2HO$ verlangt 6,38 Proc. Wasserverlust bei 100° C. Der Versuch gab 7,017 Proc.

Das Gentiogenin ist ein amorphes, gelbbraunes Pulver, luftbeständig, völlig neutral, bitter schmeckend, etwas in Wasser, leicht in Weingeist und Aether-Weingeist löslich. Alkalien lösen es mit dunkler Farbe. Eisenchlorid färbt die Auflösungen nicht auffallend. Bleisalze fällen sie nicht, salpetersaures Silberoxyd wird in der Wärme dadurch reducirt. Mit Wasser gekocht, ballt es sich zu Harzklumpen zusammen.

Sucht man nach ähnlichen Verbindungen, so findet man:

Physalin = $C_{28}H_{16}O_{10}$ (Dessaignes).
Cnicin = $C_{28}H_{16}O_{10}$ (Scribe).
Olivil = $C_{28}H_{18}O_{10}$ + 2HO (Sobrero).
Antiarin = $C_{28}H_{20}O_{10}$ + 4HO (Mulder).
Columbin = $C_{42}H_{22}O_{14}$ (Bödeker) ($C_{42}H_{22}O_{14} = C_{28}H_{15}O_{9} + C_{14}H_{7}O_{5}$).
Limonin = $C_{42}H_{25}O_{13}$ (Schmidt) ($C_{42}H_{25}O_{13} = C_{28}H_{18}O_{8} + C_{14}H_{7}O_{5}$).
Phillyenin = $C_{42}H_{24}O_{12}$ (Bertagnini) ($C_{42}H_{16}O_{12} = C_{28}H_{18}O_{8} + C_{14}H_{6}O_{4}$).
Saligenin = $C_{14}H_{8}O_{4}$ (Piria).

Jeanjean. **Notiz über geschwefelte Harnstoffe.**

Compt. rend. LV. 330.

Indem Verf. Schwefelcyanäthyl auf Ammoniak einwirken liess, verliefen die Reactionen in verschiedener Weise, je nachdem er das Alkali in geringerer oder grösserer Menge, in trocknem oder in wasserhaltigem Zustande anwandte.

1) Wenn gewöhnliches Ammoniak dem Sulfocyanat gegenüber im Ueberschuss vorhanden ist, so bildet sich in der Kälte nach einigen Stunden, beim Erwärmen sogleich eine beträchtliche Menge schwarzer, unkrystallisirbarer Producte, ähnlich den Azulmsubstanzen, die man oft bei den Cyanverbindungen erhält.

2) Wendet man eine schwache Ammoniakflüssigkeit, die aber dennoch über das Sulfocyanat vorwaltet, unter Mitwirkung von Wärme an, so wird ein fester Körper gebildet, der im Wasser gelöst bleibt, und ein flüssiger, der in der ammoniakalischen Flüssigkeit unlöslich ist. Der erstere ist gewöhnlicher Harnstoff, der zweite Aethylbisulfid; ihre Entstehung wird durch folgende Reaction ausgedrückt.

$$2C_6H_5NS_2 + 2NH_4O = 2C_4H_5S_2 + C_2N_2H_4 + C_2NONH_4O.$$

Die Mutterlaugen, aus denen sich der Harnstoff abgeschieden hat, enthalten ameisensaures Ammoniak, als weiteres Zersetzungsproduct des Cyanammoniums.

3) Wirkt trocknes Ammoniak auf Schwefelcyanäthyl ein, so erhält man eine kleine Menge eines festen Körpers, der nichts an-

deres ist als Aethylharnstoff, in welchem der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist: also Sulfoäthylharnstoff [1]).

Analyse.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Stickstoff.	Schwefel.
gefunden	34,542	7,77	26,9	31,0
berechnet	34,61	7,69	26,9	30,77

für die Formel $C_6H_8N_2S_2$.

Die geringe Menge dieses Körpers, die der Verf. erhalten hat, liess kein vollständigeres Studium desselben zu; er verspricht aber hierüber, sowie über den entsprechend substituirten Methyl- und Amylharnstoff, die er am Schlusse seiner Notiz noch in Aussicht stellt, später Genaueres mittheilen zu wollen.

J. F. Crafts. Notiz über die Oxydationsproducte des Aethylensulfürs.

Compt. rend. LV, 332.

In seiner vorigen Abhandlung [2]) hat Verf. mitgetheilt, dass bei der Einwirkung der Bromverbindung des Aethylensulfürs auf Wasser ein Körper von der Zusammensetzung C_2H_4SO gebildet wird, indem sich eine Substitution des Broms durch Sauerstoff vollzieht. Dieselbe Verbindung erhalte man durch directe Oxydation des Aethylensulfürs mit Salpetersäure und zwar als alleiniges Reactionsproduct, im Falle die Temperatur bei der Einwirkung 100° nicht viel überstieg. Arbeitet man unter Druck und höherer Temperatur, so wird eine 2 Atome Sauerstoff enthaltende Verbindung gebildet.

Um das erste Oxyd vollkommen rein zu erhalten, hat man nur das Aethylensulfür in kleinen Portionen der rauchenden Salpetersäure zuzusetzen, ohne dass man etwas gegen die Erhöhung der Temperatur unternimmt, dann die Säure abzudampfen und den in

1) Könnte auch sulfocyansaures Aethylamin sein in gleicher Weise gebildet wie jodwasserstoffsaures Aethylamin bei der Reaction von Ammoniak auf Aethyljodür. E.

2) Diese Zeitschr. V, 412. Im nächsten Heft folgt eine Abhandlung von C. Werner.

Krystallen sich ausscheidenden Rückstand zuerst mit wenig Wasser und dann mit Alkohol abzuwaschen, bis keine saure Reaction mehr bemerkbar ist. Die Analyse des Körpers entspreche der Formel C_2H_4SO.



Hierbei ist alles Aethylensulfür in das Oxyd übergeführt worden, welches sich in der Salpetersäure löste und durch das Abrauchen der Säure auf dem Wasserbade keinerlei Veränderung erfahren hatte. Verf. überzeugte sich, dass sowohl die wässrige als die alkoholische Waschflüssigkeit keine organische Säure und nur Spuren von Schwefelsäure enthielt.

Das zweite Oxyd wird gebildet, indem man das erste mit rauchender Salpetersäure auf 150° erwärmt und Sorge trägt, dass diese Temperatur nicht überschritten wird. Unterbricht man die Einwirkung, ehe die Oxydation vollendet ist, so ist dieselbe eine eben so nette gewesen, als im ersten Falle, indem keine anderen Producte gebildet wurden.

Die Oxydation vollzieht sich in zugeschmolzenen Röhren, die man eine halbe Stunde lang auf 150° erhitzt; sobald die Flüssigkeit eine beträchtliche Menge Untersalpetersäure enthält, scheidet sich die Verbindung $C_2H_4SO_2$ in kleinen Krystallaggregationen aus. Waren die Röhren genügend erkaltet, so zeigte sich beim Oeffnen derselben nur ein schwacher Gasdruck, woraus hervorgeht, dass keine Bildung von Kohlensäure stattgefunden hat. Man giesst die saure Flüssigkeit in Wasser, wodurch eine geringe Menge der Verbindung $C_2H_4SO_2$ gefällt wird, die man dann mit den Krystallen zusammen durch kochendes Wasser auswascht. Hat man die Oxydation nicht zu weit geführt, so findet sich im Waschwasser eine gewisse Menge des ersten Oxyds, sowie Spuren von Schwefelsäure gelöst.

Die Unlöslichkeit des zweiten Oxyds in Wasser giebt ein Mittel ab, beide von einander zu trennen; jedoch können die Krystalle, selbst durch fortgesetztes Waschen mit kochendem Wasser nicht vollständig von einem geringen Gehalte an der Verbindung C_2H_4SO, die sich durch zu hohe Kohlenstoff- und Wasserstoffmengen bemerkbar macht, befreit werden. Man erreicht dies aber durch Lösen derselben in Salpetersäurehydrat und Fällen durch

Wasserzusatz. Die Resultate der Analyse sollen dann vollkommen mit der Formel $C_2H_4SO_2$ stimmen.

Erhitzt man bei der Bildung dieser Verbindung länger, als die Umwandlung des ersten Oxyds erfordert, oder steigert man die Temperatur über 150°, so geben die Krystalle bei der Analyse 1 Proc. weniger (von was?), obwohl sich im Uebrigen keine Veränderung in ihren Eigenschaften oder in der Krystallform bemerkbar macht. Selbst bei wiederholtem Erwärmen bis über 200° erhält man kein drittes Oxydationsproduct; die Krystalle zersetzen sich dabei zwar unter Bildung von Schwefelsäure und Kohlensäure, aber die vollständige Oxydation erfolgt nur sehr langsam.

Die erste Oxydationsstufe C_2H_4SO ist in Wasser löslich und krystallisirt daraus in spitzen Rhomboedern, die einen Winkel von ungefähr 73° zeigen. Mit Säuren geht sie keine Verbindung ein. Von Ammoniak wird sie nicht, von Kali unter Bildung von Aethylensulfür und braunen harzartigen Producten zersetzt.

Die zweite Oxydationsstufe $C_2H_4SO_2$ ist gänzlich unlöslich in Wasser, selbst in kochendem. Sie löst sich in Salpetersäurehydrat und scheidet sich aus demselben in Krystallen ab, die unter dem Mikroskop als Prismen mit basischer Endfläche erscheinen. In gewöhnlicher Salpetersäure ist sie sehr wenig löslich. Kalilauge bewirkt ohne Schwärzung die Lösung derselben, aber sie hat sich dann in einen andern Körper umgewandelt, welcher durch Zusatz einer Säure nicht mehr gefällt wird und der, wie es scheint, schwach saure Eigenschaften besitzt. Verf. kann noch nichts Näheres über diese Umwandlung angeben.

F. Beilstein u. A. Geuther. Notiz über das Dicyandiamid.

Ann. Chem. Pharm. CXXIII. 241.

Die Verff. bemerken, dass das Dicyandiamid von Haag [1]) identisch sei mit dem von ihnen früher beschriebenen Param [2]).

1) Diese Zeitschrift V. 392.

2) Ann. Chem. Pharm. CVIII. 99.

Sie stellen die hauptsächlichsten Resultate ihrer Arbeit in folgenden Sätzen zusammen:

1) Durch die Einwirkung der Kohlensäure auf Natriumamid wird Cyanamid gebildet.
2) das trockene Cyanamid verwandelt sich durch längeres Aufbewahren in das isomere Param.
3) Dasselbe Param wird gebildet, wenn man in Cyanamid den Wasserstoff durch Metalle z. B. Silber oder Kupfer vertritt und diese Metalle hierauf wieder gegen Wasserstoff austauscht.
4) Das durch Abdampfen der wässrigen Lösung des Cyanamids namentlich auf Zusatz von Ammoniak erhaltene Dicyandiamid ist nichts weiter als unser Param.

Hugo Schwanert. Ueber Camphren.

Ann. Chem. Pharm. CXXIII. 298.

Verf. hat das ölförmige Product von Neuem untersucht, welches zuerst von Delalande (Institut 1839, 399) durch Erhitzen des Camphers mit überschüssigem Vitriol dargestellt und später von Chautard (Compt. rend XLIV. 66) studirt und *Camphren* genannt wurde.

Darstellung des Camphrens. Nach vielen Versuchen des Verf. ergab sich, dass folgende Methode die besten Resultate gebe.

Man erhitzt einen Theil Campher mit 4 Theilen Vitriolöl 5 bis 6 Stunden lang bei 100°. Vermischt man die so erhaltene Masse mit Wasser, so erhebt sich das rohe Camphren auf die Oberfläche der Flüssigkeit. Dieses enthält stets noch unzersetzten Campher. Um es von diesem zu reinigen, erhitzt man den bei 220/240° überdestillirenden Theil des Rohproducts in einer tubulirten Retorte im Wasserstoffstrom 4 bis 5 Tage bis nahe zum Sieden. Wenn sich im Halse der Retorte kein Campher mehr ansetzt, so rectificirt man die rückständige Flüssigkeit und sammelt das bei 230/235° übergehende Product.

Die Eigenschaften des so dargestellten Camphrens stimmen bis auf die Zusammensetzung ziemlich genau mit denen, welche

Chautard angegeben hat. Es stellt eine fast farblose oder schwach gelbliche dünne Flüssigkeit dar. Geruch angenehm gewürzhaft, dem des Camphers wenig ähnlich, Geschmack scharf. Spec. Gew. bei 20° = 0,9614. Beim Erwärmen unzersetzt flüchtig. Siedepunkt uncorrigirt bei 230/235° (Chautard giebt 240° an). Es ist in Wasser nicht, in Weingeist und Aether leicht löslich, optisch unwirksam.

Analyse. Nach Chautard sollte sich die Zusammensetzung des Camphrens durch die Formel $C_8H_{12}O$ ausdrücken lassen, aber nach des Verf. Analysen von sorgfältig gereinigtem Camphren von verschiedenen Darstellungen kommt demselben die Formel $C_9H_{14}O$ zu.

	gefunden						berechnet
	I	II	III	IV	V	VI	
	225/230°	233/235°	230/240°	235/240°	230°	235°	
Kohlenstoff	78,12	78,52	78,34	78,76	78,93	78,37	78,26
Wasserstoff	10,31	10,14	9,76	9,99	9,78	9,86	10,15

Das Camphren $C_9H_{14}O$ ist hiernach mit dem Phoron isomer. Es unterscheidet sich von diesem in seinen physikalischen Eigenschaften namentlich durch seinen um 27 bis 30° höheren Siedepunkt. Die Dampfdichte des Camphrens wurde von Chautard = 4,517 gefunden, während sie sich für Phoron und Camphren zu 4,78 berechnet. Auch der Verf. fand eine Dampfdichte, die für Metamerie, nicht für Polymerie spricht.

Ueber das Verhalten dieser beiden Isomeren giebt Verf. noch folgendes an:

1. In *Vitriolöl* löst sich nach Gerhardt und Lies-Bodart (Compt. rend. XXIX. 506) das Phoron mit blutrother Farbe und wird durch Wasser wieder zum grössten Theil gefällt. Ebenso verhält sich Camphren. Wenn aber das Vitriolöl zu lange eingewirkt hat, besonders bei höherer Temperatur, so entwickelt sich schweflige Säure und Wasser scheidet eine schwere dickflüssige Masse aus.

2. Mit *Phosphorsäureanhydrid* giebt Phoron bei zweimaliger Destillation nach Gerhardt und Lies-Bodart (a. a. O. und Compt. rend. XLIII. 395) Cumol. Camphren liefert ein Isomeres des Cumols, als eine farblose dünne, lichtbrechende Flüssigkeit, wel-

che bei 170/175° unzersetzt überdestillirt. Geruch angenehm gewürzhaft, Geschmack ebenso und etwas bitterlich, aber nicht brennend. Spec. Gew. bei 13° = 0,863. Dampfdichte = 4,42. In Wasser nicht, in Weingeist und Aether löslich.

Analyse.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.
gefunden als Mittel von 3 Versuchen	88,69	10,41
berechnet	89,49	10,51
für die Formel	C_9H_{12}.	

Während der Siedepunkt des Cumols von Gerhardt und Cahours bei 144° gefunden wurde, liegt der Siedepunkt dieses Isomeren um etwa 30° höher. Das von Lies-Bodart aus Phoron dargestellte Cumol siedet zwischen 150 und 160°.

3. Beim Erhitzen mit *Salpetersäure* verwandelt sich Phoron nach Gerhardt und Lies-Bodart in Harz. Mischt man Camphren mit 3 bis 4 Theilen concentr. Salpetersäure in einer Retorte, so erfolgt schon bei schwachem Erwärmen stürmische Reaction unter Entwicklung brauner Dämpfe. Bei mehrstündigem Kochen unter stetem Zurückfliessen der destillirenden Flüssigkeit wird das Camphren allmälig dickflüssig harzartig. Nach dem Abkühlen des Gemisches schwimmt auf der überschüssigen Salpetersäure eine blassgelbe zähe harzähnliche Masse, die bei starkem Kochen der Säure ohne sich zu lösen zum Theil mit den Säuredämpfen unzersetzt überdestillirt. Als Nebenproduct obiger Reaction fand Verf. Oxalsäure.

Verf. behandelte das Harz mit Wasser und löste es dann in wässrigem kohlensauren Natron auf, filtrirte und übersättigte das Filtrat mit einer Säure. Es entstand ein voluminöser Niederschlag, welcher mit Wasser gewaschen und getrocknet wurde. Er wurde hierauf in Weingeist gelöst, die Lösung mit Thierkohle entfärbt und in gelinder Wärme verdunstet.

Es schied sich eine weisse oder blassgelbe geruch- und geschmacklose Masse aus, die aus mikroskopischen Krystallen bestand, in Wasser kaum, in Aether und Weingeist löslich war. Die Lösungen färbten Lackmus roth und angestellte Versuche zeigten, dass die Substanz stickstofffrei war. Verf. bezeichnet sie mit dem Namen *Camphrensäure.*

Analyse.		Kohlenstoff.	Wasserstoff.
gefunden	I	60,86	5,06
	II	59,59	4,63
berechnet		60,00	4,44

für die Formel $C_9H_8O_4$.

Ihre Bildung drückt er in folgender Gleichung aus:

$$C_9H_{14}O + 12NHO_3 = C_9H_8O_4 + 9H_2O + 12NO_2$$

und hält die geringe Menge von Oxalsäure für kein wesentliches Product der Reaction.

Camphrensäureanhydrid bildet sich, wenn man die bei 130° getrocknete Säure im Sandbade allmälig erhitzt. Ohne vorherige Schmelzung zeigen sich bei etwa 250° im Kolbenhals Wassertröpfchen und bei steigender Temperatur sublimirt das Anhydrid in fast weissen federartigen Krystallmassen. Es bleibt aber stets ein verkohlter Rückstand.

Salze. Verf. hat das Baryum-, Blei- und Silbersalz der Camphrensäure als amorphe Niederschläge erhalten, welche alle 2 Aeq. Metall enthielten. Er sieht desshalb die Säure als eine zweibasische an.

4. Mit *Kalium* erwärmt entwickelt Phoron Wasserstoff, eben so Camphren bei gelindem Erwärmen mit Natrium, doch tritt dabei immer eine Bräunung der Masse ein.

5. Durch *Phosphorchlorid* wird Phoron nach Gerhardt und Lies-Bodart in Phorylchlorür verwandelt. Eine gleich zusammengesetzte Verbindung wurde aus Camphren erhalten. 50 bis 60 grm. Phosphorchlorid wurden in einer Retorte mit 30 grm. Camphren übergossen. Nach Beendigung der ersten Reaction wurde erhitzt, es destillirte Salzsäure, Phosphoroxychlorid und ein blassgelbes Oel und es blieb ein schwarzer fester Rückstand. Das Destillat wurde mit warmem Wasser und schwacher Sodalösung gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und zwischen 200 und 220° destillirt. Die grösste Menge ging bei 205° über.

Das so erhaltene Product enthielt noch unzersetztes Camphren, deshalb wurde die Behandlung mit Phosphorchlorid wiederholt, das Destillat wie früher gewaschen und getrocknet, und da es bei der nun folgenden Rectification ein Product lieferte, welches

rauchte, so wurde in einem hohen erwärmten Cylinder Wasserstoffgas hindurch geleitet, um die von einer theilweisen Zersetzung des Chlorids herrührende Chlorwasserstoffsäure zu entfernen. Als es nicht mehr rauchte, lieferte das Product bei der Analyse Zahlen, welche mit der Zusammensetzung des Phorylchlorürs übereinstimmten.

Eigenschaften. Das *Camphrenchlorür* ist eine farblose, durchsichtige, lichtbrechende, leicht bewegliche, neutrale, bei 205° siedende Flüssigkeit. Geruch angenehm gewürzhaft, Geschmack bitterlich, hintennach etwas scharf. Spec. Gew. bei 14° = 1,038. In Wasser nicht, in Weingeist und Aether in jeder Menge löslich. Das Phorylchlorür unterscheidet sich von ihm durch sein geringeres spec. Gew. (leichter als Wasser) und durch seinen um 30° niedrigeren Siedepunkt.

Versuche, ein *Aethylcamphren* darzustellen, gaben negative Resultate.

Methylcamphren. Camphren mit gleichviel Benzol vermischt wurde im Wasserstoffstrom mit soviel Natrium versetzt, bis dies unverändert blieb. Als der Ueberschuss des letztern entfernt war, wurde Methyljodür zugemischt, die Mischung erhitzt, das Destillat mehrmals zurückgegossen und dann das Gemenge mit Wasser versetzt. Es schied sich ein braunes Oel ab, das mit Chlorcalcium getrocknet und von Benzol durch Destillation getrennt wurde. Nach mehrmaliger Rectification wurde ein Product erhalten, das bei 225/230° siedete, dessen Zusammensetzung Verf. durch die Formel $C_9H_{13}CH_3O$ ausdrückt.

Acetylcamphren wurde in ähnlicher Weise wie die vorige Verbindung mit Acetylchlorür dargestellt. Es ist ein gelbliches etwas dickflüssiges, gewürzhaft, aber unangenehm riechendes Oel von 0,954 spec. Gew. bei 18°, Siedepunkt 230/240°. Die Zusammensetzung dieser Verbindung ist derart, dass sie Verf. durch die Formel $C_{18}H_{27}(C_2H_3O)O_2$ ausdrückt.

Analyse.		Kohlenstoff.		Wasserstoff.
gefunden	I	75,97	—	9,60
	II	75,62	—	9,74
	III	75,58	—	10,02
berechnet		75,47	—	9,43

für die Formel: $C_{20}H_{30}O_2$.

Zur weiteren Bestätigung dieser Zusammensetzung hat Verf. das Acetylcamphren von verschiedenen Darstellungen mit überschüssigem Barythydrat in zugeschmolzenen Glasröhren auf 100 bis 108° erhitzt, in die Mischung Kohlensäure geleitet und den abfiltrirten essigsauren Baryt mit Schwefelsäure zersetzt. Das Baryumsulfat entsprach 21,65 Proc. Essigsäure. Die Formel $C_9H_{13}(C_2H_3O)O$ verlangt:

33,33 Proc. und die vom Verf. angenommene

18,87 Proc. Essigsäure.

Wie sich Phoron und Camphren in ihrem Siedepunkt unterscheiden, so ist dies auch bei deren Zersetzungsproducten der Fall:

	Siedepunkt.		Siedepunkt.	Diff.
Phoron	208°	Camphren	235°	27°
Cumol	148°	Cumol aus Camphren	175°	27°
Phorylchlorür	175°	Camphrylchlorür	205°	30°.

A. Strecker. Ueber einige neue Bestandtheile der Schweinegalle.

Ann. Chem. Pharm. CXXIII. 353.

Verf. hat ausser den bisher schon bekannt gewesenen Bestandtheilen noch folgende Substanzen darin nachgewiesen, welche sich in relativ geringer Menge vorfinden.

1) *Fleischmilchsäure.*

2) Eine Basis die er *Cholin* nennt und die er schon im Jahre 1849 (Ann. Chem. Pharm. LXX. 196) aus der Schweinegalle dargestellt, aber wegen zu geringer Menge nicht untersucht hatte. Er bemerkt, dass diese Base auch in der Ochsengalle und wahrscheinlich auch in der Galle anderer Thiere enthalten sei.

3) *Glycerinphosphorsäure,* welche wahrscheinlich in der Form eines phosphorhaltigen Fettes ähnlich dem Lecithin in der Galle enthalten sei.

Er stellte diese Substanzen auf folgende Weise dar:

Die Schweinegalle wurde mit Salzsäure versetzt, der hauptsächlich aus Hyocholinsäure, Schleim, Fetten und Cholesterin be-

stehende Niederschlag abfiltrirt und mit Wasser gewaschen. Das Filtrat wurde dann im Wasserbade eingedampft, der Rückstand mit Weingeist ausgezogen, wobei hauptsächlich wenig gefärbtes Chlornatrium zurückblieb.

Beim Verdunsten des weingeistigen Auszugs im Wasserbade blieb ein braun gefärbter Rückstand, der mit Wasser behandelt, eine braune harzartige Masse abschied. Die wässrige Lösung wurde unter Zusatz von Schwefelsäure eingedampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen. Es blieben ungelöst die Sulfate von Alkalimetallen, Calcium und Magnesium. Der Alkoholauszug lieferte mit Aether einen braunen schmierigen Niederschlag, der mit Aether gewaschen wurde. Die ätherische Lösung wurde verdampft, der Rückstand mit Wasser ausgezogen und der Auszug mit Zinkoxyd gekocht, das zum Theil in Lösung ging. Das eingeengte Filtrat schied beim Erkalten ein Zinksalz in sternförmig gruppirten Nadeln aus, das nach Eigenschaften und Zusammensetzung als *fleischmilchsaures Zink* erkannt wurde.

Bei 110° getrocknet verlor es 12,3 Proc. Wasser und lieferte dann beim Verbrennen 33,4 Proc. Zinkoxyd. Der Formel $C_3H_5ZnO_3 + H_2O$ entsprechen 12,9 Proc. Wasser, und dem trocknen Salze 33,4 Proc. Zinkoxyd.

Die durch Aether aus der alkoholischen Lösung gefällte schmierige Masse wurde mit absolutem Alkohol ausgezogen (Rückstand hauptsächlich Bittersalz), die Lösung mit Wasser vermischt, der Weingeist durch Kochen entfernt und der kochenden Flüssigkeit Bleioxydhydrat zugefügt, bis aller Ammoniakgeruch verschwunden war. In das Filtrat wurde Schwefelwasserstoff eingeleitet, das Filtrat von Schwefelblei zur Trockne verdampft und der Rückstand wieder mit Alkohol behandelt. Es blieb eine zähe klebrige, noch Schwefelsäure haltende Masse ungelöst, die mit kohlensaurem Baryt gekocht eine gelbe Lösung lieferte, aus welcher sich beim freiwilligen Verdunsten Krystalle ausschieden.

Die alkoholische Lösung dieser Krystalle wurde mit Salzsäure und Platinchlorid versetzt, wobei eine reichliche Menge gelber Flocken niederfiel. Diese waren in Wasser löslich und wieder durch Alkohol fällbar. Die wässrige Lösung hinterliess beim Verdunsten orangegelbe dünne Blättchen von der Form der Gypskrystalle.

Beim Erhitzen auf 100° zerfielen sie zu Pulver, ohne merklich an Gewicht zu verlieren.

Analyse:	Kohlenstoff.		Wasserstoff.		Stickstoff.	Platin.		
	I	II	I	II		I	II	III
gefunden	19,4	19,6	4,5	4,5	4,6	31,6	31,9	31,9
berechnet	19,4		4,5		4,5	31,9		

für die Formel $C_5H_{13}NO,HCl + PtCl_2$.

Aus diesem Platindoppelsalz wurde in folgender Weise kohlensaures Cholin dargestellt:

Aus der wässerigen Lösung wurde durch anhaltendes Einleiten von Schwefelwasserstoff in der Wärme das Platin vollständig abgeschieden. Das Filtrat, salzsaures Cholin enthaltend, lieferte beim Verdunsten einen syrupartigen Rückstand, der selbst nach langem Stehen nicht, wenigstens nicht deutlich krystallisirte.

Durch Kochen mit schwefelsaurem Silber oder durch Erhitzen mit Schwefelsäure wurde das salzsaure Salz in Sulfat verwandelt, ebenfalls unkrystallinisch, schwer in absolutem, leicht in verdünntem Weingeist löslich.

Beim Behandeln des Sulfats mit kohlensaurem Baryt wurde eine stark alkalisch reagirende Lösung erhalten, die beim Abdampfen *kohlensaures Cholin* als in Wasser leicht lösliche, zerfliessliche Masse hinterliess. Es wird durch Alkohol nicht gefällt.

Verf. stellte aus diesem das salpetersaure und oxalsaure Salz dar, welche jedoch ebenfalls keine Neigung zum Krystallisiren zeigten. Die verschiedenen Salze konnten wegen Mangel an Material und wegen der Unmöglichkeit, sie in krystallinischem Zustand zu erhalten nicht analysirt werden.

Aus der Zusammensetzung des Platin-Doppelsalzes lässt sich aber schliessen, dass das freie Cholin der Formel $C_5H_{13}NO$ entsprechend zusammengesetzt ist [1]).

Verf. macht darauf aufmerksam, dass das Cholin seiner Zusammensetzung nach zu den von Wurtz entdeckten Basen gehören könnte, welche der allgemeinen Formel $C_nH_{2n+3}NO$ entsprechen.

---

1) Verf. hat das Cholin auch aus der Ochsengalle und zwar auf folgende Weise dargestellt:

In dem in Alkohol löslichen und durch Aether nicht fällbaren Theil der Schweinegalle fand Verf. neben Cholesterin und gewöhnlichen Fetten noch ein phosphorhaltiges Fett, welches Gobley [1]) auch schon in der Ochsengalle nachgewiesen hat. Die gemengten Fette wurden mit Barytwasser gekocht, von dem Niederschlag abfiltrirt, Kohlensäure eingeleitet und das Filtrat vom kohlensauren Baryt mit Alkohol vermischt. Es schied sich hierbei ein Barytsalz ab, das in seinen Eigenschaften mit dem *glycerinphosphorsauren Baryt* übereinstimmte.

Verf. ist der Ansicht, dass die Glycerinphosphorsäure nicht schon in dem ätherischen Auszug als solche enthalten war, sondern erst beim Kochen mit Barytwasser entstanden ist, weil sich gleichzeitig mit dem glycerinphosphorsauren Baryt auch Barytsalze von fetten Säuren gebildet hatten. Er glaubt deshalb, dass die Substanz, aus welcher die Glycerinphosphorsäure ausgeschieden wurde, ein dem *Lecithin* entsprechendes Fett gewesen ist.

Frische Ochsengalle wurde mit Barytwasser gekocht, wodurch bei weitem der grösste Theil des Farbstoffs, Schleim, Fette und Cholesterin abgeschieden wurde. Das Filtrat wurde hierauf noch mit viel Barythydrat 12 Stunden lang gekocht. Durch Schwefelsäure wurde Baryt und Cholalsäure gefällt, das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft und soviel Schwefelsäure zugesetzt, dass die Salzsäure vollständig ausgetrieben wurde. Beim Behandeln des Rückstandes mit Weingeist blieben die schwefelsauren Metallsalze, Tannin und ein Theil des schwefelsauren Glycocolls ungelöst. Das Filtrat wurde mit Bleioxydhydrat gekocht, bis alles Ammoniak ausgetrieben war, die filtrirte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff vom Blei befreit und nach abermaligem Eindampfen und Ausziehen mit Weingeist mit etwas Salzsäure und Platinchlorid versetzt, wobei das Cholin-Platindoppelsalz in reichlicher Menge niederfiel. Durch Umkrystallisiren aus Wasser wurde es in schön ausgebildeten Tafeln erhalten, deren Identität mit dem Doppelsalze aus Schweinegalle durch Platin und Stickstoffbestimmung festgestellt wurde.

1) Jahresber. f. Chemie 1856, 711.

J. Löwig. **Einwirkung von Natriumamalgam auf Oxaläther.**

J. pr. Chem. LXXXVI. 315.

In der Sitzung der naturwissenschaftlichen Section der schlesischen Gesellschaft am 5. März a. c. machte Verf. weitere Mittheilungen über die Producte, welche durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Oxaläther gebildet werden. Je nachdem man denselben allein oder gemeinschaftlich mit wasserfreiem oder wasserhaltigem Weingeist der Reduction des Amalgams unterwirft, sind die Producte, welche gebildet werden, verschieden, und es entsteht eine Reihe nicht flüchtiger Säuren, welche sämmtlich zu der Gruppe der Fruchtsäuren gehören und von denen 5 neue vorgezeigt wurden. Er sprach hierauf ausführlich über eine neue Säure, welche vorläufig *Glykoläpfelsäure* genannt wurde, und welche durch Einwirkung des Amalgams auf eine Mischung von 80procentigem Weingeist und Oxaläther erhalten wird. Uebergiesst man das breiartige Amalgam mit wasserhaltigem Weingeist und setzt man den Oxaläther in kleinen Quantitäten hinzu, so findet während des Umschüttelns eine beträchtliche Wärmeentwicklung statt, wesshalb man für eine gute Abkühlung zu sorgen hat. Es scheidet sich sogleich eine blendendweisse Salzmasse aus, während auch nicht eine Blase eines permanenten Gases entweicht. Die Salzmasse ist ein Gemenge von oxalsaurem und glykoläpfelsaurem Natron. Da das erstere auch in 50procentigem Weingeist kaum löslich ist, so kann man die Trennung beider Salze fast vollständig dadurch bewirken, dass man nach und nach so viel Wasser hinzufügt, bis eine abfiltrirte Probe mit Chlorcalcium eine schwache Trübung hervorbringt. Das glykoläpfelsaure Natron bleibt dann in Lösung, aus welcher man durch eine weingeistige Lösung von Oxalsäure das Natron ausfällen kann.

Die Glykoläpfelsäure erscheint als eine farblose, nicht krystallisirbare, in Wasser und Weingeist in allen Verhältnissen lösliche Masse von rein saurem Geschmack. Sie giebt mit allen Basen, namentlich mit Kalk und Baryt, in Wasser lösliche Salze, welche meistens zu gummiartigen Massen eintrocknen. Das saure Barytsalz krystallisirt jedoch sehr schön. Sie ist wie die Aepfelsäure

zweibasisch, entsprechend der Formel $2HO,C_{10}H_6O_{10}$. Die Bildung der Säure erfolgt ganz einfach durch gleichzeitige Reduction der Oxalsäure und des Wassers $5C_2O_3 + 6HO = C_{10}H_6O_{10} - O_{11}$. Von der Aepfelsäure unterscheidet sich die Glykoläpfelsäure durch ein *Plus* von $C_2H_2O_2$ und steht zu derselben in gleichem Verhältnisse wie die Milchsäure zur Essigsäure oder die Glykolsäure zur Ameisensäure. Der Vortragende sprach hierauf über die Bildung der Fruchtsäuren im Allgemeinen; aus seinen Untersuchungen glaubt er mit Bestimmtheit folgern zu können, dass dieselben entstehen 1) durch Reduction der Kohlensäure oder Oxalsäure zu den Atomcomplexen C_6O_6, C_8O_8, $C_{10}O_{10}$ unter Aufnahme von Wasser; diese Säuren sind wahrscheinlich wie die Desoxalsäure dreibasisch und gehen unter Ausscheidung von Kohlensäure in zweibasische über; so entsteht die Traubensäure aus der Desoxalsäure. 2) Durch gleichzeitige Zersetzung der Kohlensäure oder Oxalsäure und des Wassers, indem mit den genannten Molekülen der aus dem Wasser freigewordene Wasserstoff unmittelbar in Verbindung tritt; hierher gehört die Aepfelsäure und die Glykoläpfelsäure. Ohne Zweifel entsteht im Pflanzenreiche eine grosse Anzahl organischer Verbindungen höherer Ordnung auf gleiche Weise, entweder durch Zutreten von Wasser oder von Wasserstoff zu den Gruppen C_6O_6,C_8O_8 u. s. w. Die Bedeutung der künstlichen Bildung der Fruchtsäuren aus Oxalsäure und Wasser in Beziehung auf Pflanzenphysiologie ergiebt sich von selbst, und sie zeigt abermals, wie einfach die Mittel sind, deren sich die Natur zur Erreichung ihrer Zwecke bedient. Zum Schluss sprach der Vortragende noch über das Reifen der Früchte. Die ausführliche Untersuchung erscheint im nächsten Hefte der Abhandlungen der schlesischen Gesellschaft.

Ad. Wurtz. Ueber einen dem Amylalkohol isomeren Körper.

Compt. rend. LV. 370.

Durch die Versuche von Berthelot ist bekannt, dass das ölbildende Gas und seine Homologen sich mit Chlor-, Brom- und Jod-Wasserstoffsäure verbinden. Verf. hat neuerdings die Ver-

bindung des Jodwasserstoffs mit Amylen dargestellt: in Folge der Vergleichung mit Amyljodür, welches mit Amylalkohol bereitet worden, wurde er dahin geführt, diese beiden Verbindungen nicht als identische, sondern als einander isomere zu betrachten, was folgende Thatsachen beweisen.

I. Das Amyljodür ist eine ziemlich constante Verbindung, deren Siedepunkt bei 146° liegt; bringt man es mit Silberoxyd und Wasser zusammen, so bemerkt man bei gewöhnlicher Temperatur unmittelbar keinerlei Einwirkung. Setzt man dagegen das Gemisch in verschlossenem Gefässe der Temperatur von 100° aus, so bildet sich Jodsilber und Amylalkohol in Begleitung einer kleinen Quantität Amyläther.

Die Jodwasserstoffverbindung des *Amylens* geht bei etwa 130° über; sie ist nicht so beständig als das Amyljodür, und man kann sie nicht destilliren ohne eintretende Färbung und schliessliches Auftreten von Dämpfen und sogar Jodwasserstoff. Zwei Theile hiervon, welche bei 128° und 130° destillirten, ergaben bei der Analyse

	128°	130°	berechnet
Kohlenstoff	30,4	30,4	30,3
Wasserstoff	5,7	5,7	5,6
Jod	—	—	64,1
			100,0

Das feuchte Silberoxyd zersetzt augenblicklich den Amylenjodwasserstoff unter Wärmeentwicklung und Bildung gelben Jodsilbers. Diese Einwirkung geht schon bei 0° vor sich. Dabei tritt eine gewisse Menge Amylen auf; aber das Hauptproduct ist ein organisches Hydrat, welches dem Amylalkohol als isomer anzusehen ist. Um diesen Körper zu isoliren, verfährt Verf. in folgender Weise:

Nach Zersetzung von 35 grm. Amylen-Jodwasserstoff durch feuchtes Silberoxyd in geringem Ueberschuss in einer Retorte wurde im Oelbade erhitzt: hierbei destillirte Wasser und eine leichtere darin unlösliche Flüssigkeit über. Letztere wurde abgenommen und nach der Entwässerung für sich abgezogen. Sie begann bei 40—50° zu sieden und es ging eine kleine Menge Amylen über,

der grössere Theil der Flüssigkeit destillirte jedoch zwischen 90 und 110°. Oberhalb 110° stieg das Thermometer rasch, und zwischen 130 und 150° sammelte man nur noch wenige Tropfen.

Derjenige Theil, welcher zwischen 90 und 110° übergegangen war, wurde rectificirt; der Siedepunkt näherte sich 105°. Zuerst wurde die zwischen 100 und 108° erhaltene Flüssigkeit analysirt, hierauf von Neuem destillirt und der Theil aufgesammelt und untersucht, welcher von 105—108° überging. Endlich analysirte man das bei 110° gewonnene Destillat. Ueberdies hat Verf. sich überzeugt, dass diese Producte keine Spur von Jod enthielten.

Es folgen hier die Analysen der Flüssigkeiten von:

Berechnung:		100—108°	104—108°	105—108°	110°
C_5	68,2	69,0	68,3	68,6	69,6
H_{12}	13,6	13,8	12,8	14,0	—
O	28,2	—	—	—	—
	100,0				

Hieraus ist ersichtlich, dass das Destillat von 100—108° noch eine Spur Amylen enthielt, dass dasjenige von 104—108° rein war, und endlich das Product, welches den Siedepunkt von 110° erreicht hatte, noch eine kleine Menge einer kohlenstoffreicheren Substanz einschloss. Das Destillat von 130—150° enthielt 74,5 Proc. Kohlenstoff und 14,2 Proc. Wasserstoff.

Das Destillat von 105—108° hatte einen durchdringenden, ätherischen, vom Amylalkohol völlig verschiedenen Geruch; sein specifisches Gewicht wurde zu 0,829 gefunden.

1,5 grm. dieser Flüssigkeit wurden vorsichtig bei 0° mit ihrem $1^1/_2$ bis 2fachen Volum concentrirter Schwefelsäure vermischt. Das wohlgeschüttelte Gemenge war nicht vollkommen durchsichtig und nach etwa einer Stunde hatte sich eine sehr merkliche Schicht eines klaren Fluidums getrennt, dessen Menge sich bis zum folgenden Tage noch vermehrte, so dass der Raum dieser Schicht ungefähr der Hälfte des Volums der ursprünglichen Flüssigkeit gleichkam. Dieser Körper war ein Kohlenwasserstoff (Diamylen- und Triamylen), in Folge der Einwirkung der Schwefelsäure auf das Hydrat $C_5H_{12}O$ entstanden, und enthielt:

	gegen 200°	berechnet
Kohlenstoff	85,6	85,7
Wasserstoff	14,6	14,3

Die schwefelsaure Flüssigkeit, wovon der Kohlenwasserstoff getrennt worden war, wurde mit Wasser verdünnt und mit kohlensaurem Baryt gesättigt. Die Lösung hinterliess beim Eindampfen einen unbedeutenden Rückstand, der keinen amylschwefelsauren Baryt enthielt. Andrerseits wurde von 1,5 grm. reinen Amylalkohols mit Schwefelsäure dieses Salz in schönen Krystallen erhalten.

II. Beim Zusammenbringen von Amyljodür mit einer äquivalenten Menge von in Aether vertheiltem essigsauren Silber findet bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung statt, wohl aber beim Erhitzen des Gemenges in verschlossenen Gefässen auf 100°. Trennt man durch Destillation zuerst den Aether, so erhält man essigsaures Amyloxyd in einer dem angewandten Jodür beinahe äquivalenten Menge. Dieser Amylessigäther besitzt einen ausgesprochenen charakteristischen Birngeruch. Mischt man die Jodwasserstoffverbindung des Amylens mit einer äquivalenten Menge essigsauren Silbers, welches in Aether vertheilt und dann auf 0° abgekühlt worden, so tritt augenblicklich unter Ausscheidung gelben Jodsilbers Reaction ein. Indem das Ganze der Destillation unterworfen wurde, ging vorerst Aether mit Amylen über, dann Essigsäure, endlich stieg das Thermometer bis 130°. Die Flüssigkeit, welche über 100° destillirte, wurde mit einer Lösung von kohlensaurem Natron geschüttelt, abgegossen destillirt und das zwischen 120—130° Uebergehende aufgesammelt. Die Menge dieser Flüssigkeit war verhältnissmässig gering und zeigte nahezu die Zusammensetzung des essigsauren Amyläthers, ohne damit identisch zu sein, denn ihr Geruch war ganz verschieden.

III. Bromwasserstoff verbindet sich mit Amylen und das Product dieser Verbindung, *Amylenbromwasserstoff* ist mit dem Amylbromür isomer, aber nicht, wie Berthelot [1]) angiebt, identisch.

Nach des Verf. Versuchen siedet Amylenbromwasserstoff bei 110°. Ein zwischen 108 und 113° siedendes Product zeigte folgende Zusammensetzung:

		berechnet
Kohlenstoff	39,8	39,7
Wasserstoff	7,6	7,3

1) Ann. Chem. Pharm. CIV, 184.

Das Amylenbromhydrat wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf feuchtes Silberoxyd ein und bildet damit neben einer kleinen Menge Amylen, Bromsilber und ein Hydrat, welches mit demjenigen identisch zu sein scheint, welches man mit dem Amylen*jodhydrat* erhält.

IV. Diese Untersuchungen erscheinen dem Verf. als Beweis für die Isomerie einerseits zwischen dem Jodür und Bromür des Amyls und den Jod- und Bromwasserstoffverbindungen des Amylens, andrerseits zwischen dem Amylalkohol und dem Hydrat, welches man durch die Einwirkung von Wasser und Silberoxyd auf die genannten Amylenverbindungen erhält. Da diese Einwirkung schon bei gewöhnlicher Temperatur mit solcher Energie stattfindet, so lasse sich schliessen, dass der Jodwasserstoff mit dem Amylen in loser Verbindung sei. Man könne annehmen, dass in diesem Jodhydrat und der ihm correspondirenden Verbindung, welche man Amylenhydrat nennen könnte, das Amylen seinen Charakter als zweiatomiges Radical beibehalte. Man gebe zu, dass es sich so beim Amylenbromür verhält und aus seinen Versuchen gehe hervor, dass das Bromhydrat eine der des Bromürs analoge Constitution besitze. HBr zeige sich in der That äquivalent BrBr. Diese Beziehungen von Isomerie versucht Verf. mit Hülfe der folgenden rationellen Formeln zu interpretiren.

$(C_5H_{11})'H$	$(C_5H_{10})''\left\{\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right.$
Amylhydrür	Amylenbromür
$(C_5H_{11})'Br$	$(C_5H_{10})''\left\{\begin{matrix}H\\Br\end{matrix}\right.$
Amylbromür	Amylenbromhydrür
$(C_5H_{11})'HO$	$(C_5H_{10}''\left\{\begin{matrix}H\\HO\end{matrix}\right.$
Amylalkohol (Amylhydrat)	Amylenhydrat

Die zweite Reihe von Körpern scheint ihm in nächster Beziehung zu dem Amylglycol zu stehen.

$\left.\begin{matrix}(C_5H_{10})'' \\ H_2\end{matrix}\right\} O_2$	$(C_5H_{10})''\left\{\begin{matrix}Br \\ HO\end{matrix}\right.$	$(C_5H_{10})''\left\{\begin{matrix}H \\ HO\end{matrix}\right.$
Amylglycol	Amylglycolbromhydrin	Amylglycolhydrohydrin (Amylenhydrat).

(Die von dem Verf. angenommenen Formeln, welche die von ihm nachgewiesenen Isomerieen interpretiren sollen, geben zwar ein Schema, welches die Bildung der betreffenden Verbindungen erkennen lässt, aber sie zeigen nicht, warum die auf die eine Weise gebildeten Verbindungen verschieden sind von den auf die andere Art entstandenen. Verf. wird selbst nicht annehmen, dass 1 Mol. Brom oder Bromwasserstoff oder unterbromige Säure oder Wasser als Molekül mit einem Mol. Aethylen als solchem verbunden ist. Das nehmen wohl jetzt alle Chemiker an, dass die Bestandtheile der ersteren Moleküle mit je 2 Affinitäten Kohlenstoff verbunden sind. Wenn Brom als Br_2 mit Aethylen in Verbindung tritt, so hört der Zusammenhang zwischen Br und Br auf und jedes der beiden Bromatome verbindet sich mit 1 Kohlenstoffaffinität, ebenso ist es wenn statt Brom Bromwasserstoff in Verbindung tritt. Diese hört auf Bromwasserstoff zu sein, sie wirkt als Brom auf eine und als Wasserstoff auf eine andere Affinität Kohlenstoff. Wenn nun Amylbromür und Amylenbromwasserstoff in seinem Verhalten verschieden ist, so hat dies jedenfalls nur darin seinen Grund, dass in dem ersteren das Brom mit einer anderen Kohlenstoffaffinität verbunden ist, als in dem letzteren. Nach unseren bisherigen Erfahrungen sind wir nicht berechtigt, einen Unterschied in der Wirkungsweise des Wasserstoffs anzunehmen, je nachdem er von dieser oder jener Verbindung in ein Molekül herein gebracht wird. Vor der Hand kann also nur der Unterschied jener beiden Isomeren in der verschiedenen topographischen Lage der Bestandtheile, welche nicht Wasserstoff sind, gesucht werden. Es werden sich ohne Zweifel noch Isomerieen derart in grosser Zahl ergeben, wenn man einmal darauf ausgeht sie aufzusuchen. E.)

L. Pebal. **Directer Beweis für das Zerfallen des Salmiaks in Ammoniak und Chlorwasserstoff bei dem Uebergang in den gasförmigen Zustand.**

Ann. Chem. Pharm. CXXIII. 199.

Verf. hat in einem besonderen Apparat, dessen Einrichtung a. a. O. durch Zeichnung näher angegeben ist, Salmiakdampf durch ein Asbestdiaphragma in Wasserstoff diffundiren lassen und durch in zwei besonderen Röhren angebrachte Lackmuspapierstreifen Salzsäure und Ammoniak als getrennte Substanzen nachweisen können.

Péan de Saint-Gilles. **Schwarzes Manganoxychlorür.**

Compt. rend. LV. 329.

Verf. erhitzte im Oelbade in einem unvollkommen zugestopften Gefässe ein Gemenge von Manganchlorür und Natronsalpeter und beobachtete, dass gegen 229° eine sehr reichliche Entwicklung salpetriger Dämpfe eintrat, die erst nach 8—10stündiger Erhitzung beinahe beendet war. Die Temperatur stieg nicht über 280°. Das feste Product der Reaction wurde durch Auswaschen von jeder Spur des löslichen Chlorürs befreit und stellte ein schwarzes Pulver dar, von ähnlichem Aussehen wie Manganhyperoxyd.

Analyse:	Mangan.	Chlor.	Sauerstoff.	Wasser.	Verlust.
gefunden	63,8	11,3	23,5	0,9	0,6
berechnet	64,2	11,8	24,0	—	—

für die Formel $[3(Mn_2O_3)MnCl]$.

Die Zahlen wurden erhalten:

1) indem nach der Gay-Lussac'schen Methode die Menge des durch die Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf das schwarze Oxychlorür entwickelten freien Chlors bestimmt wurde, 2) indem das Oxychlorür in wässriger schwefliger Säure gelöst, der Ueberschuss derselben verjagt, mit Salpetersäure angesäuert und das Chlor als Chlorsilber bestimmt wurde, 3) indem durch Lösen des

Oxychlorürs in Salzsäure das Mangan auf gewöhnliche Weise gefällt und als Mn_3O_4 gewogen wurde.

H. Debray. **Ueber die Bereitung der Wolframsäure und einiger krystallisirten Wolframverbindungen.**

Compt. rend. LV. 287.

Bei der Abscheidung der Wolframsäure durch Ueberleiten von Salzsäure über ein zur Rothgluth erhitztes Gemenge von wolframsaurem Natron mit kohlensaurem Natron, erhält man prismatische Krystalle von tief olivengrüner Farbe, die in dem entstandenen Kochsalze eingeschlossen sind. Wendet man Hellrothglühhitze und einen sehr raschen Strom Salzsäure an, so werden die Krystalle mitgerissen und setzen sich in einiger Entfernung an die Wände der Röhre in octaedrischer Form ab. Auch die natürlich vorkommende Wolframsäure, die in ihrem Ansehen wesentlich von der so dargestellten verschieden ist, kann man in einem raschen Salzsäurestrom forttreiben und hierdurch theilweise in die Form der ersteren überführen.

Wolframsaurer Kalk, gemengt mit überschüssigem Kalk, verwandelt sich im Salzsäurestrom wieder in neutrales Salz, das in dem entstehenden Chlorcalcium in regulären Octaedern krystallisirt, wie der natürlich vorkommende Scheelit [1]). Die Zusammensetzung entspricht auch der Formel CaO,WO_3.

Erhitzt man ein in beliebigen Verhältnissen dargestelltes Gemenge von Wolframsäure und Eisenoxyd im raschen Salzsäurestrom, so wird die ganze Masse fortgetrieben und es setzt sich an den kälteren Theilen der Röhre Wolframsäure, Magneteisen und hauptsächlich wolframsaures Eisen in schönen glänzenden Krystallen an. Diese sind identisch mit denen, die das natürliche Wolfram zeigt, und besitzen die Zusammensetzung FeO,WO_3, also die eines Wolframs, in dem alles Mangan, das gewöhnlich darin vorkommt, durch Oxyduleisen ersetzt ist.

---

1) Scheelit krystallisirt quadratisch. d. R.

Th. Schlösing. Untersuchungen über die Fabrikation des Chlors.

Compt. rend. LV. 284.

Lässt man auf die beim Erhitzen des salpetersauren Manganoxyduls entstehende Oxydationsstufe ein Gemenge von Salpetersäure und Salzsäure einwirken, so findet bei einer gewissen Concentration durch Erwärmung die Entwicklung von Chlor und rothen Dämpfen Statt. Bleibt man dagegen unter diesem Concentrationsgrade, so erhält man nur Chlor, welches neben Wasser aus der Salzsäure entsteht, während sich die Salpetersäure vollständig mit dem reducirten Manganoxydul verbindet.

Erhitzt man andererseits das salpetersaure Manganoxydul, so erhält man Superoxyd und rothe Dämpfe, die man wieder mit Hülfe von Luft und Wasser in Salpetersäure überführen kann.

Es geht hieraus hervor, dass dieselben Substanzen, abgerechnet die unvermeidlichen Verluste, unbegrenzt dem Kreislaufe der Fabrikation dienen können.

Einwirkung eines Gemenges von Salzsäure und Salpetersäure auf das Superoxyd. Verf. fand, dass von seiner Salpetersäure, die in einem Cubikcentimeter 0,505 grm. NO_5 und seiner Salzsäure, die in demselben Volumen 0,397 grm HCl enthielt, eine Mischung von 4 Aequivalenten NO_5 auf 3 Aeq. HCl, die mit $^1/_7$ des Volumens Wasser versetzt war, bei der Einwirkung auf das Superoxyd keine Spur rother Dämpfe lieferte, vorausgesetzt, dass im Anfange vorsichtig erhitzt wurde. Die Erwärmung geschah in einem Kolben unter Anwendung eines Chlorcalciumbades und es wurde das entwickelte Gas in Kali geleitet, welches nachher chlorometrisch geprüft wurde. Am Ende des Versuchs war die Temperatur des Bades 122°, die Flüssigkeit siedete und das Gas wurde ohne wahrnehmbaren Verlust von der Kalilauge absorbirt. Verf. erhielt auf diese Weise von dem in der Salzsäure enthaltenen Chlor in zwei Versuchen 96 und 90 Proc.

Calcinirung des Mangannitrats. Bei 150° beginnt die Zersetzung der Salzlösung; bei 195° wird sie sehr lebhaft, das Thermometer sinkt durch die bedeutende Gasentwicklung bis auf 175

bis 180°, bei welcher Temperatur sich die Zersetzung dann ruhig und vollständig vollzieht. Verf. benutzte zu dieser Operation Porzellanschalen und Platten von Eisenblech, wodurch er ein ziemlich hartes, dichtes Oxyd erhielt, das nach einer ausgeführten Bestimmung der Chlormenge, die es entwickeln konnte, einen Gehalt von 93,3 Proc. Superoxyd zeigte.

Zurückbildung der Salpetersäure. Da in dem durch die Zersetzung des Nitrats entwickelten Gasgemenge kein Stickstoff und kein Stickoxyd enthalten ist, so kommt es bei der Wiedergewinnung der Salpetersäure wesentlich auf eine gute Condensation an. Die Einwirkung der Untersalpetersäure auf das Wasser, die unbedingt stattfinden muss, wird weiterhin durch Temperaturerhöhung behindert, und so wandte Verf. zur möglichst vollständigen Regeneration folgendes Verfahren an: Er liess ein Gemenge von Luft und den entwickelten Dämpfen in Schlangenrohre, die gehörig abgekühlt waren, und aus diesen in eine Reihe von Ballons eintreten, welche mit Bimssteinstücken angefüllt waren, über die ein Wasserstrahl floss, wodurch also eine analogere Einrichtung hergestellt wurde, als die der Thürmchen ist, die man zu ähnlichen Zwecken in der Technik benutzt.

Verf. erhielt hierbei eine Salpetersäure von 34° B. mit 9 Proc. Verlust.

Am Schlusse der Arbeit bespricht Verf. noch eine technische Einrichtung, die die fortdauernde Chlorentwicklung möglich macht und die er später im Grossen zu prüfen beabsichtigt.

E. Baudrimont. Untersuchungen über die Verbindungen des Fünffach-Chlorphosphors mit andern Chlorüren.

Compt. rend. LV, 361.[1])

Die Verbindungen des Fünffach-Chlorphosphors mit den Chlorverbindungen der Metalloide oder Metalle können entweder durch

1) Vergleiche diese Zeitschrift V, 121.

directe Einwirkung desselben auf die entsprechenden Elemente oder durch Addition desselben zu den Chlorüren erhalten werden. Alle sind weniger flüchtig als PCl_5; erhitzt man daher das Reactionsproduct während 10—20 Stunden im Oelbade auf 160°—180°, so verflüchtigt sich zuerst der Ueberschuss des PCl_5 und bei stärkerem Erhitzen sublimirt das Doppelchlorür, welches dann wieder weiter durch mehrmalige Sublimation rein erhalten werden kann.

Die Verbindungen sind fest, werden beim Erhitzen manchmal zum Theil zersetzt, rauchen an der Luft, verändern sich durch die Feuchtigkeit und sind durch Wasser zerlegbar.

Phosphor-Selenchlorid ($PCl_5,SeCl_2$) erhält man durch directe Vereinigung von 1 Aeq. $SeCl_2$ mit 1 Aeq. PCl_5. Es entsteht weiter bei der Einwirkung eines Ueberschusses von $SeCl_2$ auf Dreifach-Chlorphosphor oder auch auf Phosphor. Es besitzt in der Kälte eine schöne orangegelbe und in der Hitze eine prächtig carmoisinrothe Farbe. Siedepunkt gegen 220°.

Phosphor-Jodchlorid (PCl_5,JCl) erhält man:

1) indem man Jod auf PCl_5 einwirken lässt, nach der Gleichung:
$$3(PCl_5+2J)=PCl_3+PCl_5,JCl$$ [1];
2) durch directe Vereinigung von PCl_5 mit Einfach-Chlorjod, JCl;
3) durch Verbindung von PCl_3 mit Dreifach-Chlorjod JCl_3;
4) durch Einwirkung von PCl_5 auf JCl_3, wobei Chlor entwickelt wird:
$$PCl_5+JCl_3=PCl_5,JCl+Cl_2.$$

Dieser Körper ist fest, krystallisirt in schön orange gefärbten Nadeln und besitzt äusserst ätzende Eigenschaften. Durch Wasser wird er zersetzt, indem in der Flüssigkeit Chlorjod entsteht, welches durch Ammoniak in Jodstickstoff übergeführt werden kann. Die Dampfdichte ist 4,993.

Phosphor-Aluminiumchlorid (PCl_5,Al_2Cl_3), bereits durch Weber bekannt, entsteht sowohl mittelst directer Vereinigung der Chlorverbindungnn als auch bei der Einwirkung von PCl_5 auf Aluminium. Es bildet weisse Flocken, oder nach dem Schmelzen eine wenig bräunliche Masse. Erst gegen 400° ist es flüchtig.

---

1) Soll wohl heissen $3PCl_5+2J=PCl_3+2(PCl_5,JCl)$.

Phosphor-Eisenchlorid (PCl_5,Fe_2Cl_3), auch schon von Weber dargestellt, erhält man direct durch Verbindung der beiden Chlorüre, wie auch bei der Einwirkung eines Ueberschusses von PCl_5 auf metallisches Eisen. Es ist von tiefbrauner, fast schwärzlicher Farbe, schmilzt gegen 98° und verflüchtigt sich über 280°.

Phosphor-Zinnchlorid ($PCl_5,2SnCl_2$); schon von Casselmann durch Vereinigung von PCl_5 mit Zinnchlorid erhalten, kann eben so leicht durch die Einwirkung eines Ueberschusses von PCl_5 auf metallisches Zinn gewonnen werden:

$$3PCl_5+2Sn=2PCl_3+PCl_5,2SnCl_2.$$

Es ist glänzend weiss, in schönen perlmutterglänzenden Nadeln krystallisibar und gegen 220° scheinbar unter theilweiser Zersetzung flüchtig. Durch Wasser tritt eine Zerlegung ein, indem die entstandene Lösung sich bald nachher in eine gelatinöse Masse verwandelt, die allen Phosphor und alles Zinn als Zinnphosphat $PO_5,2SnO_2,Aq\infty$ enthält.

Phosphor-Quecksilberchlorid ($PCl_5,3HgCl$). 1 Aeq. PCl_5 verbindet sich direct mit 3 Aeq. HgCl und bildet damit schön weisse perlmutterglänzende Nadeln, die sehr schmelzbar sind und sich gegen 200° verflüchtigen. Durch plötzliche starke Erhitzung werden sie zersetzt. — Wendet man Hg_2Cl an, so verlauft jene Reaction nach der Gleichung:

$$7PCl_5+6Hg_2Cl=4(PCl_5,3HgCl)+3PCl_3.$$

Phosphor-Platinchlorid ($PCl_5,PtCl_2$) bildet sich durch die Einwirkung eines Ueberschusses von PCl_5 auf Platinschwamm in der Wärme.

$$2PCl_5+Pt=PCl_5,PtCl_2+PCl_3.$$

Nachdem man die ganze Masse ein Mal sublimirt hat, wodurch sie zum Theil zersetzt wird, muss man sie zur Reinigung im Oelbade 24 Stunden lang auf 220° erhitzen. Das Phosphor-Platinchlorid ist eine amorphe, ockergelbe Masse, die sich beim Erhitzen über 300° theilweise in PCl_5, metallisches Platin und Chlor zerlegt, während dabei der grösste Theil ohne Zersetzung sich verflüchtigt. Verf. macht hierauf besonders aufmerksam als das erste Beispiel einer flüchtigen Platinverbindung.

H. Schiff. **Untersuchungen über die condensirten Säuren.**

Compt. rend. LV, 147.

Verf. stellte in seiner früheren Abhandlung über die Diweinsteinsäure und Dibernsteinsäure[1]) eine Vergleichung dieser Substanzen mit der Nordhäuser Schwefelsäure, der Chromschwefelsäure von Bolley und den sog. *sauren* chromsauren Salzen an. Er theilt jetzt weitere Thatsachen mit, welche dieser Anschauungsweise als Stütze dienen sollen.

Das wasserfreie saure schwefelsaure Kali erhielt er durch Schmelzen von gewöhnlichem sauren schwefelsauren Kali mit chlorschwefelsaurem Kali nach folgender Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}S\Theta_2\\K.H\end{matrix}\right\}\Theta_2 + \left.\begin{matrix}S\Theta_2\\K\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta\\Cl\end{matrix} = HCl + \left.\begin{matrix}2S\Theta_2\\K_2\end{matrix}\right\}\Theta_3$$

oder durch Erhitzen des neutralen schwefelsauren Kalis mit Chlorschwefelsäurehydrat.

$$\left.\begin{matrix}S\Theta_2\\K_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 + \left.\begin{matrix}S\Theta_2\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta\\Cl\end{matrix} = HCl + \left.\begin{matrix}2S\Theta_2\\K_2\end{matrix}\right\}\Theta_3.$$

Zur Darstellung des sauren chromsauren Kalis liess Verf. chlorchromsaures Kali auf neutrales chromsaures Kali einwirken.

$$\left.\begin{matrix}Cr\Theta_2\\K_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 + \left.\begin{matrix}Cr\Theta_2\\K\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta\\Cl\end{matrix} = KCl + \left.\begin{matrix}2Cr\Theta_2\\K_2\end{matrix}\right\}\Theta_3.$$

Die Reaction vollzieht sich schon in der Kälte, wenn man die concentrirten wässrigen Lösungen mit einander mischt. Da sich das chlorchromsaure Kali mit reinem Wasser zersetzt, so war es nöthig, szlzsäurehaltiges Wasser anzuwenden, und Verf. überzeugte sich, dass die Bildung des sauren chromsauren Kalis nicht veranlasst wurde durch die geringe Menge der zugesetzten Säure.

Das chromschwefelsaure Kali gewann Verf. durch Schmelzen des neutralen oder sauren schwefelsauren Kalis mit chlorchromsaurem Kali:

---

1) Diese Zeitschr. V, 375.

$$\left.\begin{matrix} S\Theta_2 \\ K.H \end{matrix}\right\}\Theta_2 \text{ oder } \left.\begin{matrix} S\Theta_2 \\ K_2 \end{matrix}\right\}\Theta_2 + \left.\begin{matrix} Cr\Theta_2 \\ K \\ Cl \end{matrix}\right\}\Theta_2 = \begin{matrix} HCl \\ \text{oder} \\ KCl \end{matrix} + \left.\begin{matrix} S\Theta_2 \\ Cr\Theta_2 \\ K_2 \end{matrix}\right\}\Theta_3.$$

Doch ist die Umwandlung hierbei nicht so glatt, als in den vorhergehenden Fällen, weil aus dem chlorchromsauren Kali, welches sich beim Schmelzen zum Theil zersetzt, Chromoxychlorür $Cr\Theta_2Cl_2$ gebildet wird.

Durch Wasser wird das chromschwefelsaure Kali zersetzt:

$$\left.\begin{matrix} Cr\Theta_2 \\ 2S\Theta_2 \\ K_2 \end{matrix}\right\}\Theta_3 + H_2\Theta = \left.\begin{matrix} 2Cr\Theta_2 \\ K_2 \end{matrix}\right\}\Theta_3 + \left.\begin{matrix} S\Theta_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\}\Theta_2 + \left.\begin{matrix} S\Theta_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\}\Theta_2 \text{ [1]}.$$

Durch Abdampfen der wässrigen Lösung erhält man ein Gemenge von neutralem schwefelsauren und chromsauren Kali, welches aber nicht, wie Reinsch glaubt, eine chemische Verbindung, sondern nur ein Gemenge darstellt, das aus nahezu gleichen Aequivalenten besteht.

Bei der Untersuchung der Zinnsäure- und der Antimonsäure-Zinnverbindungen erhielt Verf. Substanzen, die zurückgeführt werden können, einestheils auf Polystannate:

$$\left.\begin{matrix} Sn\Theta \\ H_2 \end{matrix}\right\}\Theta_2 \text{ [2]}; \quad \left.\begin{matrix} 5Sn\Theta \\ H_2 \end{matrix}\right\}\Theta_6; \quad \left.\begin{matrix} 6Sn\Theta \\ H_2 \end{matrix}\right\}\Theta_7; \quad \left.\begin{matrix} 20Sn\Theta \\ H_2 \end{matrix}\right\}\Theta_{21};$$

anderntheils auf Polyantimoniate:

$$\left.\begin{matrix} 2Sb\Theta \\ H_4 \end{matrix}\right\}\Theta_5; \quad \left.\begin{matrix} 4Sb\Theta \\ H_4 \end{matrix}\right\}\Theta_8; \quad \left.\begin{matrix} 6Sb\Theta \\ H_4 \end{matrix}\right\}\Theta_{11}; \quad \left.\begin{matrix} 8Sb\Theta \\ H_4 \end{matrix}\right\}\Theta_{14}.$$

---

1) Soll wohl heissen:

$$2\left[\left.\begin{matrix} Cr\Theta_2 \\ S\Theta_2 \\ K_2 \end{matrix}\right\}\Theta_3\right] + H_2\Theta = \left.\begin{matrix} 2Cr\Theta_2 \\ K_2 \end{matrix}\right\}\Theta_3 + \left.\begin{matrix} S\Theta_2 \\ K_2 \end{matrix}\right\}\Theta_2 + \left.\begin{matrix} S\Theta_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\}\Theta_2.$$

2) Wird wohl heissen müssen $\left.\begin{matrix} Sn_2 \\ H_4 \end{matrix}\right\}\Theta_6$ und den folgenden werden wohl entsprechende Formeln zu geben sein. Jedenfalls wird Verf. über die Eigenschaften dieser Zwischenglieder zwischen den Hydraten und wasserfreien Oxyden noch weitere Mittheilungen machen müssen, um die chemische Individualität jeder einzelnen Verbindung ausser Zweifel zu setzen. E.

Beiträge zur Geschichte der Fluorüre.

Von *Dr. A. Borodine* [1]).

Die bekannte Eigenschaft des Fluorwasserstoffs, saure Salze und Doppelsalze zu bilden, kann nur der chemischen Natur des Fluors zugeschrieben werden, da sie unabhängig ist von der Natur der in solchen Salzen vorkommenden Elemente. Ganz besonders zeigt das einaffine Kalium und Natrium die Neigung, mit Fluorwasserstoff saure Salze zu bilden. Man wird leicht veranlasst, hierauf die Annahme zu gründen, das Fluor wirke in diesen Fällen dem Schwefel ähnlich als zweiaffines Element in der Menge von zweimal 19. Zieht man jedoch verschiedene physikalische und chemische Eigenschaften der einfachen, der sauren und der Doppelfluorüre in Betracht, so hält man es eher für wahrscheinlich, dass das Fluor in der Menge von 19 ein einaffines Element ist und die sauren Doppelfluorüre nur als molekulare Aneinanderlagerungen einfacher Fluorverbindungen betrachtet werden müssen. Um noch weitere Beiträge zur Entscheidung dieser Frage zu liefern, habe ich die folgenden Versuche angestellt.

I. Ich versuchte durch Einwirkung verschiedener organischer Säuren auf Fluormetalle, besonders Fluorkalium, Salze zu erzeugen, welche statt Fluorwasserstoffsäure eine organische Säure enthalten sollten, der Angabe von Berzelius gemäss, nach welcher sich die Essigsäure mit dem Fluorkalium zu essigsaurem Fluorkalium vereinigen soll.

II. Ich suchte einige organische Fluorüre, wie Benzoylfluorür und Methylfluorür, darzustellen, um sie selbst näher zu studiren

---

1) Als Auszug aus Mai- und Juniheft von Nuovo Cimento (T. XV, 305) vom Verf. mitgetheilt.

und sie auf ihre Fähigkeit zu untersuchen, Doppelverbindungen zu erzeugen.

Zur Ausführung der ersten Versuchsreihe stellte ich mir reines Fluorkalium in folgender Weise dar: Eine gewogene Menge Fluorwasserstoffsäure wurde mit reinem kohlensauren Kali gesättigt, die Lösung mit eben so viel Säure versetzt und zur Krystallisation verdampft. Das ausgeschiedene saure Salz wurde durch Umkrystallisiren gereinigt und durch Schmelzen in Fluorkalium verwandelt. Sämmtliche Operationen wurden in Platingefässen ausgeführt.

Eine wässerige Lösung des so bereiteten Fluorkaliums mit verdünnter *Essigsäure* versetzt, schied beim Abdampfen auf dem Wasserbade oder über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur ein Salz aus, das alle Eigenschaften des Fluorwasserstoff-Fluorkaliums zeigte. Es hinterliess beim Glühen 74,52 Proc. Fluorkalium und gab beim Verbrennen mit Kupferoxyd 1,43 Proc. Wasserstoff und keine Spur Kohlensäure. Die Formel FlK,FlH verlangt 74,53 Proc. Fluorkalium und 1,28 Proc. Wasserstoff. In einer sehr concentrirten Fluorkaliumlösung erzeugte concentrirte Essigsäure sogleich einen Niederschlag von Fluorwasserstoff-Fluorkalium. Dampft man, wie Berzelius, eine mit Essigsäure genau neutralisirte Fluorkaliumlösung bei 40°—45° ab, so erhält man eine Salzmasse, welche mit sehr wenig Wasser behandelt, neutral, mit viel Wasser aber sauer reagirt. Diese Salzmasse ist jedoch nur ein Gemisch von Fluorwasserstoff-Fluorkalium mit essigsaurem Kali. Man überzeugt sich davon leicht, indem man die ursprüngliche neutrale Lösung allmälig abdampft und die sich ausscheidenden Krystalle von Zeit zu Zeit herausnimmt: die ersten Ausscheidungen bestehen aus reinem Fluorwasserstoff-Fluorkalium, die zuletzt erhaltenen aus essigsaurem Kali. Das Fluorkalium verbindet sich also nicht mit der Essigsäure, sondern wird von derselben nach folgender Gleichung zersetzt:

$$\mathrm{C_2H_4O_2 + 2FlK = C_2H_3KO_2 + FlK,FlH.}$$

Fluornatrium verhält sich ganz analog.

Benzoesäure wirkt in wässriger Lösung nicht auf Fluorkalium ein; setzt man dagegen zu einer alkoholischen Benzoesäurelösung eine wässrige Fluorkaliumlösung, so entsteht augenblicklich ein Niederschlag von feinen krystallinischen Schuppen, die luftbeständig

und äusserst wenig in Alkohol löslich sind. Der mit Alkohol gewaschene Niederschlag hinterliess beim Glühen 34,29 Proc. Rückstand, der aus Fluorkalium und kohlensaurem Kali bestand. Ein Gemisch von saurem benzoesaurem Kali und Fluorwasserstoff-Fluorkalium in dem Verhältniss von $C_7H_5KO_2, C_7H_6O_2$ zu FlK,FlH verlangt 35,28 Proc. Rückstand.

Baldriansäure liefert ein Gemisch von baldriansaurem Kali und Fluorwasserstoff-Fluorkalium; *Citronensäure* liefert mit Fluorkalium eine zähe, von undeutlichen Krystallen durchsetzte Masse, die beim Umrühren fest und krystallinisch wird. Sie besteht aus citronensaurem Salz und Fluorwasserstoff-Fluorkalium.

Wenn man Fluorkaliumlösung mit Citronensäure auf dem Wasserbade erhitzt, so entweicht Fluorwasserstoffsäure, die Citronensäure wirkt also bei der Temperatur des Wasserbades zersetzend auf Fluorwasserstoff-Fluorkalium ein. Beim Zusammenbringen von *Oxalsäure* mit Fluorkalium scheiden sich zuerst Krystalle von doppelt oxalsaurem Kali, später solche von Fluorwasserstoff-Fluorkalium aus. Eine alkoholische Lösung von Oxalsäure gab mit Fluorkalium einen Niederschlag von reinem doppelt oxalsaurem Kali. *Weinsteinsäure* verhält sich ebenso wie Oxalsäure.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass sämmtliche angewendeten Säuren sich nicht mit dem Fluorkalium verbinden, sondern es in Fluorwasserstoff-Fluorkalium verwandeln oder auch, wie die Citronensäure, unter Ausscheidung von Fluorwasserstoff noch weiter zersetzen. Ein Versuch das Citraconsäureanhydrid mit Fluorkalium zu verbinden, gab ein negatives Resultat.

Benzoylfluorür. Bei einem Versuche, diesen Körper durch Einwirkung von Benzoylchlorür auf Fluornatrium darzustellen, ergab sich, dass nach 48stündigem Erhitzen zwischen 160° und 200° noch nicht die Hälfte des Benzoylchlorürs zersetzt war. Man wendet am besten Fluorwasserstoff-Fluorkalium an und lässt dasselbe nach folgenden Verhältnissen einwirken:

$$C_7H_5OCl + FlK,FlH = C_7H_5OFl + ClK + FlH.$$

Das fein gepulverte und vollkommen trockne Salz wurde in einer Platinretorte mit Benzoylchlorür allmälig erhitzt. Die Reaction ging unter starker Entwicklung von Fluorwasserstoffdämpfen

ruhig von Statten. Wenn die Säureentwicklung beinahe aufgehört hat, so fügt man eine Platinvorlage an und destillirt bis zur Trockne. Das rohe Destillat fractionirt man in einer Platinretorte, deren Tubulus ein zur Aufnahme eines Thermometers geeignetes Platinröhrchen enthält, und fängt den bei 155°—162° übergehenden Theil besonders auf. Zur vollkommenen Reinigung destillirt man noch einmal, indem man die zuerst und zuletzt übergehenden Tropfen beseitigt. Bei gutem Schluss erhielt ich beinahe die theoretische Menge von Product:

Analyse.	Kohlenstoff.		Wasserstoff.
	I	II	
gefunden	67,77	66,85	4,31
berechnet	67,74		4,03

für die Formel C_7H_5OFl.

Eigenschaften. Das Benzoylfluorür ist eine farblose ölförmige Flüssigkeit von einem an Benzoylchlorür erinnernden, aber noch stechenderen Geruch, specifisch schwerer als Wasser, Siedepunkt, corrigirt unter 745 mm. Druck, liegt bei 161°,5. In vollkommen reinem Zustande greift es zwar das Glas nur wenig an, aber es war mir doch nicht möglich, weder das specifische Gewicht der Flüssigkeit, noch die Dampfdichte in Glasapparaten zu bestimmen. Sein chemisches Verhalten ist durchaus dem des Benzoylchlorürs analog: in Aether löst es sich ohne Zersetzung, durch Wasser wird es in Benzoesäure, durch Alkohol in Benzoesäureäther unter Ausscheidung von Fluorwasserstoff zersetzt. Ammoniak liefert damit Benzamid, Aetzkali, benzoesaures Kali u. s. w. Es ist mir auf keine Weise gelungen, das Benzoylfluorür mit Fluorwasserstoff, Fluorkalium oder einem andern Fluorür zu verbinden.

Beitrag zur Geschichte des Benzils.

Von *Dr. A. Borodine.*

In der Absicht, eine Reihe homologer Säuren darzustellen, deren erstes Glied die Benzilsäure wäre, liess ich Benzil zunächst auf Natriumamylat einwirken. Das Benzil löste sich beim Erhitzen

in Natriumamylatlösung mit dunkelbrauner Farbe zu einem dickflüssigen Gemisch auf. Bei weiterem Erhitzen oder durch Zusatz von Wasser ward es dünnflüssig und vollkommen entfärbt. Die erhaltene Säure wurde in Kalisalz verwandelt und das Kali darin durch Glühen als kohlensaures Kali bestimmt. Es wurden 25,65 Proc. CK_2O_3 erhalten, diese entsprechen benzilsaurem Kali, welches 25,94 Proc. verlangt. Es geht daraus hervor, dass das Benzil bei dieser Reaction nur in Benzilsäure übergeführt wurde.

Ueber einige schwefelhaltige Verbindungen des Aethylens.

Von *Dr. Carl Werner.*[1]

Die Darstellung des Aethylenmercaptans $\left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_2\end{matrix}\right\}S_2$ versuchten zuerst Löwig und Weidmann[2]), ohne jedoch dasselbe für sich zu erhalten; sie stellten die Bleiverbindung desselben dar, und bestimmten ihre Zusammensetzung. Die ersten Angaben über die Eigenschaften des Aethylenmercaptans gab Strecker[3]) in seinem kurzen Lehrbuche der organischen Chemie, wo dasselbe jedoch nur kurz charakterisirt ist.

Die folgende Untersuchung, welche die Eigenschaften des Aethylenmercaptans und einiger davon abgeleiteten Producte näher kennen lehrt, wurde in dem Laboratorium des Professors Strecker in Tübingen ausgeführt.

Zur Darstellung des Aethylenmercaptans leitete ich in eine concentrirte alkoholische Lösung von Natronhydrat so lange Schwefelwasserstoff ein, bis dieser nicht mehr aufgenommen wurde, und fügte Aethylenbromid hinzu. Nach kurzer Zeit erwärmte sich die Flüssigkeit, es wurde daher ein Kühlapparat in der Weise an den Kolben befestigt, dass die verdampfte Flüssigkeit wieder in den Apparat zurückfloss. Nach dem Erkalten schieden sich Krystalle

---

1) Als Auszug aus seiner Inaugural-Dissertation vom Verf. mitgetheilt.

2) Pogg. Ann. Bd. 49. S. 123.

3) Dritte Auflage 1860. S. 311.

von Bromnatrium ab; die Flüssigkeit wurde von den Krystallen abgegossen und destillirt, bis ausser den Wasserdämpfen kein flüchtiges Product mehr überging. Es blieb hierbei in der Retorte eine gelbe, ölartige Flüssigkeit auf einer wässrigen Schicht abgeschieden. Das Destillat war sehr verunreinigt mit Schwefelwasserstoff, er wurde durch Bleioxydhydrat zum grösseren Theile entfernt, das Filtrat aber mit Bleizuckerlösung gefällt; nach dem Abtropfen der Flüssigkeit nahm ich den gesammelten Niederschlag vom Filter ab und destillirte mit verdünnter Schwefelsäure über. Das Aethylenmercaptan als die schwerere Flüssigkeit wurde von dem überstehenden Wasser durch den Scheidetrichter getrennt, mit Chlorcalcium entwässert und nochmals rectificirt.

Ich erhielt so ein farbloses, stark lichtbrechendes Fluidum, welches bei + 146° C. constant kochte und ein spec. Gew. von 1,123 bei + 23,5° C. zeigte. Es löste sich leicht in Alkohol und Aether, anfangs ebenso in Kalilauge und Ammoniak, besser beim Erwärmen. Auf Zusatz von Säuren wurde es aus der alkoholischen Lösung unverändert wieder ausgeschieden. Beim längeren Stehen mit den kaustischen Alkalien fand rasche Oxydation von der Oberfläche der Flüssigkeit her statt und es schied sich dabei ein weisser flockiger, an den Glaswänden adhärirender Niederschlag ab. Eisenchlorid, welches mit Aethylenmercaptan für sich grüne Niederschläge giebt, erzeugt in der ammoniakalischen Lösung auch bei grossem Ueberschuss des Ammoniaks keine Fällung, sondern eine blutrothe bis purpurrothe Färbung, welche auch bei grosser Verdünnung mit Wasser noch sehr intensiv erscheint. Mit Blei- und Silber-Lösungen erhält man eigelbe Niederschläge, welche beim Stehen mit der Salzlösung in metallreichere, weisse Verbindungen übergehen; ebenso verschieden fallen die Kupferverbindungen aus, je nach Bereitungsart und Concentration der Flüssigkeit; es wurden daher die betreffenden Salze in alkoholischer Lösung mit überschüssigem, durch Alkohol verdünntem Aethylenmercaptan versetzt, rasch abfiltrirt, und die Niederschläge nach dem Abwaschen mit warmem Wasser zuerst lufttrocken gemacht, und bei 100° getrocknet analysirt.

Die Analysen führte ich im Sauerstoffstrome aus, und zwar

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung mit vorgelegtem Kupferoxyd, die Schwefelanalysen mit kohlensaurem Natron in porösen Stücken (s. unten):

Analyse.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Schwefel.
	I	I	II
gefunden	25,32	6,34	69,26
berechnet	25,53	6,38	68,09

für die Formel $C_2H_6S_2$.

Aethylenbleisulfid. Es zeichnete sich dem Aussehen nach durch ein, auch nach dem Trocknen unverändertes Hellgelb aus; die Bleibestimmung wurde im Porcellantiegel für sich gemacht.

Analyse.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Blei.	Schwefel.
	I	I	II	III
gefunden	8,27	1,42	69,25	21,58
berechnet	8,03	1,34	69,23	21,40

für die Formel $C_2H_4Pb_2S_2$.

Aethylenkupfersulfid. Von der chromgrünen Verbindung wurden 0,633 Gramme nach dem Trocknen bei 100° durch Glühen vollständig verkohlt; nach dem Behandeln mit Salpetersäure und Bestimmung durch Fällen mit Kali erhielt ich 0,3170 Gramme Kupferoxyd, welche Menge einem Procentgehalt von 39,95 an Kupfer entspricht; die Berechnung nach der Formel $C_2H_4Cu_2S_2$ ergiebt 40,79.

Bei der ersten Destillation blieb mir in der Retorte ein Rückstand, welcher aus Bromnatriumlösung bestand, worauf eine gelbe, knoblauchartig riechende, ölartige Flüssigkeit vertheilt war; diese wurde abgehoben und nach der Entwässerung mit Chlorcalcium für sich der Rectification unterworfen. Sie ging indessen nur anfangs unverändert über, zersetzte sich aber, nachdem der Siedepunkt 258° überstiegen hatte; ich verwandte dieselbe zur Darstellung der Disulfäthylensäure. Aus der Bromnatriumlösung schied sich beim Stehen an der Luft ein festes Product in Gestalt von weissen Flocken und Krusten fortwährend ab, was auf eine Mitwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs schliessen lässt.

Bei einem weiteren Versuche, den ich zur Darstellung des Aethylenmercaptans anstellte, bekam ich von letzterem nur Spuren,

dagegen hatte sich in der Retorte eine ziemliche Menge eines festen Stoffes abgeschieden, welcher nach dem Abwaschen der Bromnatriumflüssigkeit wie der obige bei der ersten Operation abgeschiedene aussah. Beim Kochen dieses Stoffes mit der ihn umgebenden Flüssigkeit unter Zusatz von Kalilauge fiel mir ein durchdringender, schwer zu beschreibender, im verdünnten Zustande kressenartiger Geruch auf, welcher mich zur Destillation eines Theils meines Gemenges für sich veranlasste. Der Erfolg war eine geringe Ausbeute weisser schuppiger Krystalle, ich schritt deshalb zur Wiederholung der Operation mit neuen Quantitäten Bromäthylen unter Anwendung einer genau bereiteten Lösung von Einfach-Schwefelkalium. Es bestätigte sich die Vermuthung, dass bei der vorhergehenden Bereitungsart das Einleiten von Schwefelwasserstoff nicht lange genug fortgesetzt worden war; denn ich erhielt diesmal gar kein Aethylenmercaptan, sondern nur von dem festen Sulfide, und daneben trat nur eine geringe Menge des neuen Körpers auf, der sich zur kleineren Menge im alkoholischen Destillat befand. Hieraus konnte derselbe durch Wasser gefällt werden. Der grössere Theil ging übrigens mit Wasserdämpfen über, nachdem der Alkohol fort war, und sammelte sich im Kühlrohre. Eine Behandlung des nicht flüchtigen festen Products mit concentrirter Kalilauge schien mir anfangs die Ausbeute meiner Krystalle zu vermehren, es erwies sich jedoch bei Wiederholung des Versuchs, dass der Körper bei der ersten Einwirkung von Einfach-Schwefelkalium gebildet wird und zu einem kleinen Theile im alkoholischen und fast vollständig im wässrigen Destillat enthalten ist.

Aethylensulfür C_2H_4S. Die gesammelten Krystalle lösten sich schon in der Kälte in Alkohol, woraus sie durch Wasser in nadeligen Krystallkrumen abgeschieden wurden. Auf diese Weise, sowie beim Abdunsten auf Filtrirpapier von Spuren anhängenden Mercaptans befreit, wurde ein reines Präparat erhalten, welches folgende Eigenschaften zeigt: es schmilzt bei 110°, ist bei 105° wieder starr, verdampft aber schon bei gewöhnlicher Temperatur, wie der durchdringende Geruch und die Gewichtsabnahme, die es in offenen Gefässen erleidet, anzeigt. Mit Metallsalzen giebt es keine Niederschläge.

Analyse.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Schwefel.
gefunden	39,70	6,92	53,38
berechnet	40,00	6,67	53,33

für die Formel C_2H_4S.

Versuche, dasselbe durch Erhitzen mit einer gesättigten Lösung von Schwefelwasserstoff in Alkohol in Mercaptan überzuführen, gaben mir negative Resultate. Dagegen schieden sich harte, auf Krystallform bestimmbare, schiefrhombische Prismen nach längerem Stehen durch langsame Verdunstung aus der Lösung an den Wänden der geöffneten Glasröhre ab.

Aethylensulfid. Die verschiedenen festen Producte, welche bei der Darstellung des Aethylenmercaptans sowie bei derjenigen von Aethylensulfür auftreten, stimmen nach der Reinigung mit Schwefelkohlenstoff im Wesentlichen überein. Ein im reinen Zustande die Magnesia an Volumen und Lockerheit übertreffendes, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches, in Schwefelkohlenstoff schwer lösliches, weisses, amorphes Pulver, welches bei 165° schmolz und bei 170° sich zersetzte. Es wurde analysirt und auf folgende Data, sowie seine Abstammung gestützt, als Aethylenverbindung erkannt. Nebenbei bemerke ich, dass auch an sehr concentrirte Kalilauge selbst beim längeren Kochen kein Schwefel abgegeben wurde.

0,3724 Substanz gaben 0,4532 Kohlensäure und 0,1893 Wasser, in Procenten 33,2 C und 5,65 H, so dass hiernach Kohlenstoff und Wasserstoff zu gleichen Aequivalenten vorhanden sind und auf 4 Aeq. Kohlenstoff nahezu 3 Aeq. Schwefel kommen, entsprechend der Formel $C_4H_4S_3$. Sie war offenbar ein Gemenge, worin jedoch $C_4H_4S_3 = C_8H_8S_6$ den Hauptbestandtheil bildete.

Oxydationsproducte. Die durch Behandlung der Aethylenschwefelverbindungen mit Salpetersäure erhaltenen Säuren sind der Gegenstand vielfacher Untersuchungen geworden, da dieselben bei den verschiedensten Zersetzungsweisen auftreten. Hofmann und Bukton, sowie H. L. Buff[1]) haben die Disulfäthylensäure, deren Darstellung aus dem Aethylenmercaptan keinen Schwierigkeiten unterliegt, auf andere Weise erhalten. Herr Professor

1) Ann. Chem. Pharm. C. 148.

Strecker hat sich schon längere Zeit damit beschäftigt, und ich habe unter seiner Leitung eine Arbeit hierüber unternommen, deren Resultate ich in möglichster Kürze mittheile. Durch Behandlung mit Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. stellte ich zu wiederholten Malen die Disulfäthylensäure aus dem flüssigen Aethylenmercaptan dar, wobei in der Mutterlauge in Alkohol lösliche von der Disulfäthylensäure verschiedene Verbindungen zwar nachgewiesen, aber der unbedeutenden Ausbeute halber nicht weiter verfolgt worden sind.

Disulfäthylensäure. Sie krystallisirt beim Erkalten einer Lösung in kochender concentrirter Salpetersäure, von der sie nicht zerstört wird, unverändert wieder aus. Ich erhielt sie nach dem Abdampfen der Salpetersäure in mit Schwefelsäure sehr imprägnirten milchweissen Krusten, welche an der Porzellanschale stark haften, in Wasser aber, besonders beim Erwärmen, sehr leicht löslich sind; nach dem Uebersättigen und Kochen mit kohlensaurem Baryt und viel Wasser, Eindampfen des Filtrats und Umkrystallisiren der erhaltenen Barytsalze bekam ich hinlängliche Quantitäten reinen disulfäthylensauren Baryts, um noch die Ammoniak-Verbindung, sowie das Kalisalz darstellen und durch folgende Analysen die Zusammensetzung der Säure controliren zu können.

Disulfäthylensaurer Baryt.

Krystallwasserbestimmung.	I	II	III
Wasser in Proc.	7,531	8,812	9,635.

Je nach Concentration der Flüssigkeit, langsameres oder rascheres Eindampfen derselben erhält man mehr oder weniger wasserreiche, selbst wasserfreie Krystalle, welche auf dem Filter gesammelt, zuerst lufttrocken, dann über Chlorcalcium bei constantem Gewicht und endlich bei 100° vollständig wasserfrei analysirt wurden. Es zeigte sich, dass sie nur dann im Luftbade von 130—140° noch Wasser abgaben, wenn das Austrocknen bei 100° nicht lange genug fortgesetzt worden war. Eine Krystallisation von farbloser Lösung in verdünntem Zustande gab mir nach mehrtägigem Stehenlassen an der Luft hinlänglich reine Substanz, welche auf Krystallwasser untersucht das obige Resultat Nr. III. gab. Zweite und weitere Krystallisationen lieferten wasserärmere Salze, wovon eine Portion bei

100° auf der Oberfläche der Lauge abgeschieden gar kein Krystallwasser zeigte, woraus hervorgeht, dass der disulfäthylensaure Baryt nur bei niedriger Temperatur zwei Moleküle Krystallwasser aufnimmt und bei 100° diese Eigenschaft selbst in wässriger Lösung vollständig verliert, so auch beim Versetzen mit Alkohol, der ihn ausfällt.

Schwefelbestimmung.

Man wende ein Rohr von solcher Länge an, wie sie für Verbrennungen im Sauerstoffstrom erforderlich ist; statt des vorgelegten Kupferoxyds dient wasserfreies kohlensaures Natron in porösen Stücken, wovon die grösseren die Stelle des Asbestes vertreten; man glühe so lange im Luftstrom, bis man der vollständigen Entwässerung sicher ist, füge sodann Chlorcalciumröhre und Kaliapparat an, nach deren Application das Schiffchen mit Substanz einzuschieben und mit gehöriger Vorsicht wie bei allen Verbrennungen im Sauerstoffstrome zu verfahren ist. Nach dem Abnehmen der Apparate liess ich wieder Sauerstoff durch die Röhre streichen, um die Schwefelnatronverbindung möglichst zu oxydiren. (Die Röhren sind nur einmal brauchbar, weil das Natron mehr oder weniger Kieselsäure auflöst, wobei brüchige Stellen entstehen.) Der im Schiffchen erhaltene und gewogene schwefelsaure Baryt wurde unter Vermeidung jeden Verlustes mit kohlensaurem Natronkali zusammengeschmolzen und nachher das wässrige Filtrat der mit concentrirtem Chlorwasser behandelten Natronverbindung zugesetzt. Die Bestimmung des Schwefels geschieht nach Abscheidung der Kieselsäure durch Fällung mit Chlorbaryum u. s. w. Durch Berechnung lässt sich aus den gefundenen Schwefelprocenten die entsprechende Anzahl von Kohlenstoffprocenten finden, welche wegen Zersetzung des kohlensauren Natrons von den gefundenen Zahlen abzuziehen sind.

Analyse.	Kohlenstoff.			Wasserstoff.			Baryum.	Schwefel.	Sauerstoff.
	I	II	III	I	II	III			
gefunden	7,40	6,49	7,10	1,30	1,34	1,32	42,33	20,80	
berechnet		7,38			1,23		42,15	19,70	29,54

für die Formel $C_2H_4Ba_2S_2O_6$

Berechnet man hierzu zwei Moleküle Krystallwasser $= H_4O_2$ $= 9,97$ Proc., so stimmt damit die gefundene Zahl 9,64 von Anal. III nahezu überein.

Das Ammoniaksalz von ausserordentlicher Leichtlöslichkeit in Wasser wurde nicht krystallisirt, sondern durch Ausfällen mit Alkohol als ein weisses salmiakähnliches Pulver erhalten.

Disulfäthylensaures Kali. Sehr harte farblose Krystalle, welche bei gewöhnlicher Temperatur verwittern, ergaben mir bei Anwen-

dung von 6,1687 grm. Substanz einen Wasserverlust von 0,2235 entsprechend 3,623 Proc. Wasser, welche einem Aequivalente = 3,27 Proc. für das reine Salz berechnet gleichkommen.

Eine Analyse des bei 140° getrockneten Salzes durch Behandlung mit Schwefelsäure für sich, sowie eine Verbrennung ergaben folgende Resultate:

	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Kalium.
gefunden	9,31	1,78	28,2
berechnet	9,0	1,5	29,3

für die Formel $C_2H_4K_2S_2O_6$.

Durch Behandlung des oben beschriebenen Aethylentrisulfids mit Salpetersäure erhielt ich ebenfalls eine Säure von eigenthümlicher Zusammensetzung, deren nähere Untersuchung ich mir vorbehalte.

Ueber Woodöl.

Von *Dr. Carl Werner* [1]).

Das *Woodöl* (Holzöl) wird vornehmlich in Calcutta zum Verkaufe ausgeboten und ist neuerdings probeweise zu uns gebracht worden. Durch G. Pblebst in Mangalore erhielt ich davon eine Quantität von etwa einem Pfunde, welche ich der Analyse unterwarf. Dasselbe wurde in Südcanara gesammelt, wird jedoch in Indien, China und dem indischen Archipel vielfach gewonnen und führt daselbst den Synonymnamen „Gurgun-Balsam", welcher von seiner Abstammung herrührt. Seine Aehnlichkeit mit dem Copaiva-Balsam ist unverkennbar, daher man die Benennung Balsam beibehalten mag.

Verschiedene Dipterocarpusarten liefern denselben, worunter Dipt. laevis (Telia Gurgun. *Drury*) sich auszeichnet. Dieser Baum findet sich verbreitet über Ost-Indien und die Malaya-Inseln und ist vornehmlich in Tipperah und Chittagong (Pegu, Assam) zu Hause. Er liefert einen dünnflüssigen Balsam, der von den Eingebornen

---

1) Als Auszug aus seiner Inauguraldissertation vom Verf. mitgetheilt.

vielfach zum Firnissen von Schiff- und Hausgeräthen verwendet wird und mit Erfolg den daselbst nicht einheimischen Copaiva-Balsam ersetzt, von welchem er sich seinem Aussehen nach durch Farbe und Lichtbrechungsvermögen unterscheidet. Seine Gewinnung geschieht durch Ausfliessenlassen aus den Bäumen nach gemachten Einschnitten in dieselben[1]).

Dr. Wight rühmt den Werth der Anwendung des Balsams in einer Mischung mit Dammarfirniss als Schutzmittel gegen die weissen Ameisen, welche durch Zerstörung des Holzes grossen Schaden anrichten.

Eigenschaften. Eine rothbraune Farbe mit grünem Reflex charakterisirt den Balsam äusserlich und zeichnet denselben vor allen derartigen Flüssigkeiten aus. Für Näheres über dessen Fluorescenz verweise ich auf meine Originalabhandlung.

Der Balsam löst geringe Mengen Magnesia auf und verdickt sich damit, ist schwerer als Wasser, darin nicht löslich, ebensowenig in Essigsäure, röthet Lackmus nicht, löst sich dagegen in Benzol, Alkohol, Aether, Schieferöl, Schwefelkohlenstoff vollständig und in jedem Verhältniss, weniger vollständig und trübe in Weingeist, kaum in solchem von 75 Proc.; die Lösungen behalten die fluorescirende Eigenschaft des Balsams bei und darunter besonders schön das Gemisch mit Benzol; das Gemenge mit Olivenöl ist klar und durchsichtig; seine Emulsion mit Gummi ist durch oben aufschwimmendes ätherisches Oel nicht ganz homogen, aber haltbar. Eingetrocknet löst sich der glänzende, durchsichtige, mit dem grünroth fluorescirenden Schimmer noch versehene nicht spröde häutige Rückstand mit Leichtigkeit in Aether und Alkohol von 95% wieder auf, jedoch zeigt die Lösung nicht mehr die Fluorescenz, sondern ist braun und getrübt durch Flocken, welche von zerstörtem Chlorophyll herrühren mögen. In wässriger Kalilauge löst sich der Balsam nur bei längerem Kochen und dann auch unvollständig und immer sehr trübe wegen des ätherischen Oels, wogegen, wenn letzteres durch Destillation einmal entfernt ist, die Lösung vollständig klar

1) Für nähere Details verweise ich auf die Werke von O'Shaugbnesy und Drury, oder auf meine Orig.-Abhandlung darüber. (Aula, Tübingen 1862.)

und leicht vor sich geht, wenn auch nicht in jedem Verhältniss, so doch bei passender Verdünnung unter Anwendung von Wärme.

In alkoholischer Kalilauge löst sich der Balsam leicht und klar mit entsprechender Farbe. Die Löslichkeit in Natron ist eine weit geringere, auch wird durch letzteres die kalische Lösung theilweise gefällt. Ammoniak giebt eine unvollständig milchig trübe Auflösung. Uebermangansäure wird rasch reducirt. Mit Chlorwasser geschüttelt verschwindet die braune Farbe, die grüne Färbung tritt jedoch um so mehr hervor, und die Consistenz des Balsams nimmt zu. Concentrirte Schwefelsäure wirkt rasch ein, verdickt sich damit unter Entwicklung von schwefliger Säure, der Verkohlung geht eine braun- bis purpurrothe Färbung voraus. Bei Zusatz von Salpetersäure tritt die Zerstörung noch rascher mit grünschwarzer Färbung ein. Salpetersäure für sich wirkt heftiger beim Kochen, unter Entwicklung von Stickoxydgas mit gelber Verharzung. Jod verpufft nicht damit, sondern bildet nur eine braunschwarze Masse.

Untersuchung. Beinahe der ganze Vorrath von etwa 500 Grammen wurde durch Destillation mit Wasser seines ätherischen Oeles beraubt und letzteres, nach der Abscheidung mit Scheidetrichter durch Chlorcalcium vollständig entwässert und durch Rectification rein erhalten. Die Ausbeute betrug etwas über 70 Gramme, also etwa 15 Proc. Dieselbe hätte durch länger fortgesetztes Cohobiren vermehrt werden können, wenn das gefährliche Aufstossen der Retorte nicht abgeschreckt und dadurch eine Gewinnung des Rückstandes hätte vereitelt werden können.

Der ganze Gehalt des Balsams an ätherischem Oel beträgt etwa 20 Proc., niemals aber 65 Proc., wie in gewissen Schriften angegeben ist und welche Angabe wohl auf einer Täuschung oder Verwechslung beruht; denn in der That erhielt ich, indem ich den Balsam einer Destillation für sich ohne Wasser unterwarf, eine gegen 70 Proc. betragende Quantität eines kaum gelblich gefärbten sauer reagirenden Brandöls, welches grösseren Theils aber von einer Zersetzung der harzigen Bestandtheile des Balsams abzuleiten ist. Im Rückstand war dann eine colophoniumartige, nicht spröde Masse, welche sich mit dunkelbrauner Farbe leicht und klar in Alkohol und Aether löste.

Aetherisches Oel. Es zeigte ein specifisches Gewicht von 0,9044 bei + 15° C., einen Siedepunkt von 255° und ein Circularpolarisationsvermögen von — 10° im Mitscherlich'schen Apparate. Durch die Analyse ergab sich die Zusammensetzung eines der Formel $€_5H_8$ polymeren Kohlenwasserstoffs, und es wurde danach mit Bezugnahme auf die = 9,408 gefundene Dampfdichte die Formel $€_{20}H_{32}$ für das ätherische Oel (entsprechend 4 Volumen) festgestellt. Es ist somit dem Copaivaöl isomer; sein Geruch ist dem des Balsams entsprechend, etwas intensiver und ätherischer als der des Oeles von Bals. copaivae. Mit trocknem Salzsäuregas behandelt erhielt ich daraus keinen krystallisirbaren Kampher; die dabei entstandene braungelbe dicke Flüssigkeit von kampherähnlichem Geruch löste sich klar in Aether; anderweitige Reactionen waren denen des Terpentinöls ähnlich.

Rückstand. Der in der Retorte nach Abdestillation des ätherischen Oeles gebliebene Rückstand wurde mit Kalilauge kochend behandelt, die klare tiefrothbraune Lösung mit Salmiak im Ueberschuss versetzt, abfiltrirt und das Filtrat durch Salzsäure ausgefällt. Die auf dem Filter bleibende schmierige braune, von grünem Farbstoff freie honigdicke Masse wurde vorerst nicht untersucht.

Gurgunsäure. Durch Aether konnte der dicke flockige gelbliche Niederschlag der in Ammoniak löslichen Harzsäure rasch auf die Oberfläche der Flüssigkeit gehoben und durch Abdunstenlassen des Aethers in festen Krusten abgenommen werden. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol erhielt ich zwar farblose, jedoch undurchsichtige, auf Krystallform nicht untersuchbare krümlige Massen einer Säure, deren leichte Löslichkeit in Alkohol und Aether, weinrothe Reaction mit Lackmus, langsame Löslichkeit in Benzol, Verkohlung durch concentrirte Schwefelsäure, Schwerlöslichkeit in Schwefelkohlenstoff, Zersetzung durch Salpetersäure, Unlöslichkeit in Spiritus von 75%, leichte Löslichkeit in Ammoniak, schon in der Kälte, Bildung von Seifen mit den Alkalien, überhaupt eine Aehnlichkeit und Analogie in den Eigenschaften mit der Sylvinsäure nicht verkennen lässt, welche sich aber von letzterer wesentlich dadurch unterscheidet, dass der Kohlenstoffgehalt ein bedeutend geringerer ist, der Sauerstoffgehalt dagegen

den der Sylvinsäure um Vieles übersteigt, wie weiter unten zu ersehen ist. Auch der hohe Schmelzpunkt meiner Säure, welcher bei 220° C. liegt, weicht von dem der Sylvinsäure wesentlich ab.

Bei 180° fängt die geschmolzene Gurgunsäure wieder an krystallinisch zu erstarren, siedet bei 260° C. und destillirt dabei über; alsdann erkaltet, erstarrt sie zu einer amorphen Masse; sie scheint eine Zersetzung erlitten zu haben, wie sich dies schon bei dem längeren Stehen der alkoholischen Lösung an der Luft durch Annahme einer gelben Färbung zeigt, sowie durch den Verlust des Krystallisations-Vermögens. Die mit Metallsalzen erhaltenen Niederschläge sind denen der Sylvinsäure nur ähnlich; Platinchlorid fällt flockig; Kupfersalze zuerst prächtig azurblau, welche Farbe aber schnell in constantes Chromgrün übergeht. Dargestellt wurden die Verbindungen mit:

Silber: weiss, flockig, wird am Lichte nur schwach rothbraun, löst sich in Wasser in geringer Menge auf; die Lösung wird durch salzhaltiges (Salmiak) Wasser gefällt. (Hierbei können besonders schöne Tropfenringe beobachtet werden.)

Baryum: weiss, amorph, hält sich unverändert: Löslichkeitsverhalten wie das Silbersalz.

Calcium: analog dem Barytsalz.

Kalium aus Alkohol in Blättchen krystallisirt, sehr hygroscopisch.

In kochendem Wasser hält sich die Säure unverändert. Die Säure wie die Salze wurden bei 100—120° C. getrocknet und im Sauerstoffstrom analysirt:

Säureanalyse.	Kohlenstoff.		Wasserstoff.		Sauerstoff.
	I	II	I	II	
gefunden	72,58	72,73	9,68	9,68	—
berechnet	72,91		9,40		17,69

für die Formel $C_{22}H_{34}O_4$.

Die nachstehend aufgezeichneten Salze sind sämmtlich auf dieselbe Weise aus dem Ammoniaksalze so bereitet worden, dass die kochende Lösung des letzteren in eine noch verdünntere überschüssige Lösung des betreffenden Metallsalzes unter Bewegung des Kolbens eingetragen wurde; lufttrocken gemacht und bei 100—120°

C. getrocknet, bis das Gewicht constant war, wurden die Salze analysirt:

Silbersalzanalyse.	Kohlenstoff.		Wasserstoff.		Silber.		Sauerstoff.
	I	II	I	II	II	III	
gefunden	45,30	45,90	5,70	5,49	37,86	37,60	
berechnet	45,80		5,64		37,50		11,11

für die Formel $C_{22}H_{32}Ag_2O_4$.

Barytsalzanalysen.	Kohlenstoff.		Wasserstoff.		Baryum.		Sauerstoff.
	I	II	I	II	I	II	
gefunden	55,42	55,30	6,75	6,70	21,93	22,18	
berechnet	55,90		7,09		21,77		15,24

für die Formel $(C_{22}H_{32}O_4)_2 {}^{Ba_3}_{H} + 2aq.$

Kalksalz. 0,555 Gramme Substanz wurden übergeführt in 0,069 schwefelsauren Kalk = 10,04 Proc. Ca, welche mit der berechneten Menge von 10,0 Proc. für die Formel $C_{22}H_{32}Ca_2O_4$ passen.

Kalisalz war wohl verunreinigt mit kohlensaurem Kali: denn durch Ueberführung in schwefelsaures Kali wurden von 0,550 Grammen Substanz erhalten: 0,230 K_2SO_4 entsprechend 18,16 Proc. K; berechnet: 17,88 Proc. K.

Man kann hiernach auf die Richtigkeit der Formel: $C_{22}H_{34}O_4$ für die Säure schliessen, und ich erlaube mir eine theoretische Betrachtung anzuknüpfen über die mögliche Entstehungsweise der Säure während der Circulation der an ätherischem Oele reichen Säfte im Stamm des Dipterocarpus, indem mir auffiel, dass man, um die Formel der Säure zu erhalten, einfach zu derjenigen des ätherischen Oeles die Formel der Oxalsäure zu addiren hat, um gleichfalls wieder eine zweibasische Säure zu bekommen. —

Die durch Ammoniak von der zweibasischen Säure befreite grössere Portion des entölten Balsamrückstandes mit alkoholischer Kalilauge im Liebig'schen Destillirapparate wiederholt behandelt, erlitt keine wesentlichen Veränderungen; die Destillate waren mehr oder weniger mit ätherischem Oele geschwängert, bis endlich eine geruchlose, aber immer noch Honigconsistenz beibehaltende Harzmasse, von wenig saurem Charakter, mit Kali in fortwährend gleich-

bleibender klarer Löslichkeit zurückblieb, welche sodann in Kalkverbindung übergeführt wurde. Dennoch war diese weisse amorphe, mehlig anzufühlende Verbindung nicht homogen und konnte mittelst Aether in zwei Salze getrennt werden: das unlösliche von staubiger Beschaffenheit; das in Aether in viel grösserer Menge vorhandene blieb nach Abdestillation des lösenden Aethers als gelatinöse Masse in der Retorte zurück und konnte schliesslich noch zu (dem Schellack in Tafeln ähnlichen) goldgelben bis braunrothen spröden Lamellen ausgetrocknet und in Pulverform gebracht werden. Die amorphe Beschaffenheit letzterer Verbindung, welche auf keine constante Zusammensetzung schliessen liess, hielt mich von weiterer Verfolgung der Analyse derselben vorerst ab: ich werde übrigens in Zeit von einem Jahre grössere Quantitäten des Balsams erhalten, um genauere Untersuchungen anzustellen.

A. Naquet. Ueber das Trichlortoluen.

Compt. rend. LV, 407.

In der Absicht, eine Untersuchung über die gechlorten Derivate der vier Kohlenwasserstoffe, welche man unrichtigerweise als Homologe des Benzins betrachtet, anzustellen, begann Verf. mit dem Studium der Derivate des Toluens. Da das Monochlortoluen bereits von Deville und Cannizzaro, das Bichlortoluen von Beilstein untersucht worden ist, wurde er veranlasst, die höheren Substitutionsproducte zu untersuchen. Diese sind äusserst schwierig zu reinigen, weil ihr Siedepunkt so hoch liegt, dass sie unter gewöhnlichem Atmosphärendrucke nicht unzersetzt destillirt werden können. Verf. war daher genöthigt, im Vacuum zu fractioniren, und er erhielt nach häufig wiederholter Destillation eine geringe Menge einer Flüssigkeit, die bei der Analyse folgende Zahlen gab:

	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Chlor.
gefunden	42,39	2,89	53,93
berechnet	42,96	2,56	54,47

für die Formel $C_7H_5Cl_3$.

Die Differenz im Kohlenstoff- und Wasserstoff-Gehalt schreibt Verf. einem geringen Gehalte der Substanz an Wasser zu, das sie

mit der äussersten Begierde anziehen und selbst durch langes Trocknen mit Chlorcalcium nicht wieder abgeben soll. Verf. constatirte den geringen Wassergehalt durch eine eintretende leichte Bläuung von entwässertem Kupfervitriol.

Das Trichlortoluen $C_7H_5Cl_3$ ist eine klare Flüssigkeit von pikantem aromatischen Geruch, reizt stark die Haut, siedet gegen 240° bei gewöhnlichem, zwischen 135°—143° bei 0,010 M. Druck, spec. Gewicht = 1,44.

Verf. wird weitere Untersuchungen anstellen und sie besonders darauf richten, zu ermitteln, ob der Körper nicht identisch mit der von Schischkof und Rosing durch die Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Benzoylchlorür erhaltenen Substanz, die die gleiche Formel besitzt.

L. Dusart. Ueber die Molekularconstitution der Phtalsäure.

Compt. rend. LV, 448.

Verf. hatte die Absicht, den directen Zusammenhang der Phtalsäure und folglich des Naphtalins mit der Benzoesäure dadurch nachzuweisen, dass er aus der Phtalsäure zunächst Benzoesäure darstellte. Es ist ihm jedoch bis jetzt nur gelungen, eine geringe Menge von Bittermandelöl zu erhalten.

Laurent hat bekanntlich nachgewiesen, dass sich die Phtalsäure bei der Destillation mit einem Ueberschuss von Kalk nach folgender Gleichung in Benzol und Kohlensäure zersetzt:

$$C_{16}H_6O_8 + 4\,CaO = C_{12}H_6 + 4\,CO_2CaO.$$

Hieraus geht hervor, dass die Benzoesäure zwischen der Phtalsäure und dem Benzol in der Mitte steht, insofern sie aus dieser durch Verlust von nur $2\,CO_2$ entstehen könnte. Verf. hat versucht, durch Einwirkung von Kali oder Kalikalk bei gemässigter Temperatur die Zersetzung so zu reguliren, dass hauptsächlich Benzoesäure gebildet wird. Er fand, trotzdem dass er die Bedingungen auf die verschiedenste Weise abänderte, diese Säure niemals unter den Zersetzungsproducten auf.

Als er jedoch die Reaction in Gegenwart eines Reductionsmittels, z. B. des Kohlenoxyds, ausführte, so konnte im Entstehungsmomente ein Theil der Benzoesäure zu Benzoylhydrür reducirt werden.

Er setzte eine innige Mischung von 1 Th. phtalsaurem Natron, 4 Theilen oxalsaurem Kalk und 4 Theilen gelöschtem Kalk der Einwirkung der Wärme aus. Die Reaction verlief regelmässig. Es destillirte eine ölige Flüssigkeit von einem starken Geruch nach Bittermandelöl; sie war ein Gemisch von Benzol und einer ziemlichen Menge eines seiner Natur nach unbekannten Products und einer geringen Menge Benzoylhydrür. Das letztere wurde durch Behandeln mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsauren Natron von den andern Körpern getrennt. Nach Verlauf einiger Tage, während welcher das Gemisch häufig geschüttelt wurde, trennte man die ölige Schicht von der wässrigen Flüssigkeit und sättigte diese durch ein Alkali. Das ausgeschiedene Bittermandelöl zeigte sich zwar in Tropfen an der Oberfläche, aber die Menge des erhaltenen Products war immer, selbst wenn mit einem bedeutenden Quantum von Phtalsäure gearbeitet worden war, so gering, dass keine Siedepunktsbestimmung gemacht werden konnte. Verf. glaubt aber durch die Vergleichung der physikalischen Eigenschaften und ganz besonders dadurch, dass das erhaltene Oel an der Luft unter Verlust seines Geruchs rasch Sauerstoff absorbirt und in eine krystallisirte Säure von den Eigenschaften der Benzoesäure übergeht, die Identität des Bittermandelöls nachgewiesen zu haben. Schliesslich theilt er noch mit, dass es ihm gelungen sei, Benzoesäure durch Erhitzen mit einem Ueberschuss von Zinnoxydul wenigstens zum Theil unter Bildung von Zinnoxyd in Bittermandelöl zurück zu führen.

J. B. Rogojski. Principien einer rationellen Classification der einfachen Körper und der organischen Verbindungen.

Compt. rend. LV, 428.

Der Verf. hat a. a. O. einen Auszug aus einer Abhandlung mit dem obigen Titel veröffentlicht, welcher aber leider so kurz

ausgefallen ist, dass man daraus nur ersehen kann, der Verf. gründet seine rationelle Classification auf die Principien der Homologie und theilt die Elemente in 13 Gruppen ein. Ein Gesammtbild des Systems lässt sich aus dem Mitgetheilten nicht entnehmen, zumal da keine Andeutung gegeben ist, nach welchen Gesichtspunkten der Verf. die dreizehn Gruppen der Elemente gebildet hat. Sobald die ganze Abhandlung veröffentlicht ist, und wir näheren Aufschluss über die zweifelhaften Punkte daraus erhalten können, werden wir nicht verfehlen, weitere Mittheilungen darüber zu machen.

P. Alexejeff. Ueber die Producte der Reduction der Nitroanissäure.

Compt. rend. LV, 473.

Strecker erhielt bei der Einwirkung von Natriumamalgam in alkalischer Lösung auf Nitrobenzoesäure $C_{14}H_{10}N_2O_8$ (verdoppelte Formel) eine neue Säure von der Zusammensetzung $C_{14}H_{10}N_2O_5$, die sich von jener also nur durch einen Mindergehalt von O_3 unterscheidet. Diese verändert sich wieder bei längerer Behandlung mit dem Amalgam (oder besser bei der Einwirkung von Eisenoxydul in alkalischer Lösung) in eine andere $C_{14}H_{12}N_2O_4$, indem Sauerstoff durch eine äquivalente Menge Wasserstoff substituirt wird.

Verf. stellte mit Nitroanissäure analoge Versuche an und kam zu folgenden Resultaten. Lässt man Natriumamalgam auf diese Säure in alkoholischer Lösung einwirken und macht die Flüssigkeit erst nach Beendigung der Reaction sauer, so entsteht eine gefärbte Substanz, welche in Ammoniak gelöst, durch Zusatz von Chlorbaryum ein rothes Barytsalz ausscheidet. Die Menge des so erhaltenen Niederschlages reichte aber Verf. nicht zur genaueren Untersuchung hin. Filtrirt man ab, so setzen sich aus dem Filtrat nach kurzem Stehen in einem zugestopften Gefässe gelbe Krystalle eines andern Barytsalzes ab. Bei 120° verlieren diese ihr Krystallwasser und werden roth. Beim Erhitzen blähen sie sich auf.

Analyse. 0,1994 grm. Substanz gaben 0,0515 grm. Wasser und 0,2935 grm. Kohlensäure.

	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Baryum.
gefunden	40,1	2,8	27,1
berechnet	39,9	2,8	28,1

für die Formel $C_{16}H_{12}Ba_2N_2O_7$.

Die diesem Salze correspondirende Säure ist gelb, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Silberlösungen werden davon nicht reducirt.

Sowohl nach der Formel als nach der Art ihrer Entstehung zeigt sich zwischen dieser Säure und der Nitroanissäure dieselbe Beziehung, wie zwischen der Säure $C_{14}H_{10}N_2O_5$ (Strecker) und der Nitrobenzoesäure. Eine der Strecker'schen Säure $C_{14}H_{12}N_2O_4$ correspondirende Substanz hat Verf. noch nicht erhalten.

Vergleicht man die Formeln der Nitrobenzoesäure und Nitroanissäure und der Benzaminsäure und Anisaminsäure mit den eben besprochenen Substanzen:

$C_{14}H_{10}N_2O_8$ Nitrobenzoesäure, $C_{16}H_{14}N_2O_{10}$ Nitroanissäure,
$C_{14}H_{10}N_2O_6$ (Strecker), $C_{16}H_{14}N_2O_7$ (Alexejeff),
$C_{14}H_{12}N_2O_4$ (Strecker), $C_{16}H_{16}N_2O_6$
$C_{14}H_{14}N_2O_4$ Benzaminsäure, $C_{16}H_{18}N_2O_6$ Anisaminsäure,

so erkennt man, dass die neuen Säuren zwischen den entsprechenden Nitrosäuren und Amidosäuren in der Mitte liegen.

Crova. Ueber die Bildung des Acetylenkupfers in den kupfernen Leitungsröhren des Leuchtgases.

Compt. rend. LV, 435.

Die gefährlichen Explosionen, die bei der inneren Reinigung der kupfernen Leitungsröhren des Leuchtgases vorkamen, brachten den Verf. auf die Vermuthung, dass das Acetylen, welches nach Berthelot im Gase enthalten ist, durch Bildung von Acetylenkupfer die Ursache sein könnte, da dieses die Eigenschaft besitzt, bei Temperaturerhöhung oder durch Stoss zu explodiren. Es war daher zu ermitteln, ob durch Einwirkung von Acetylen auf Kupfer bei Gegenwart von Luft Acetylenkupfer gebildet würde.

Verf. liess zu diesem Zwecke ein feuchtes Gemenge von Luft und Acetylen in einer Glasröhre über metallisch glänzende Kupfer-

spiralen streichen und beobachtete, dass das Metall rasch anlief, irisirende Farben zeigte und schliesslich schwarz wurde. Da diese Veränderung jedoch nur an der Oberfläche stattfand, so war sie eine sehr beschränkte, und Verf. verwandte daher zu folgendem Versuche Kupfer, das durch Wasserstoff aus Oxyd reducirt war. Er brachte eine kleine Menge desselben in zwei Flaschen, die ein Gemenge von Luft und Acetylen zu gleichen Volumen enthielten und in deren eine ausserdem noch ein Tropfen Ammoniak gebracht worden war. Beide wurden gut verstopft, mit dem Halse in Wasser getaucht und zwei Tage sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit wurden sie unter Wasser geöffnet, wodurch sich eine Absorption von fast der Hälfte des Gasvolums durch das Eindringen des Wassers bemerkbar machte, und zwar schien dieselbe bei der Flasche mit den Ammoniakdämpfen noch etwas bedeutender zu sein, als bei der andern. Das Kupfer war schwarz geworden, es wurde gewaschen und getrocknet und es zeigte sich, dass eine beträchtliche Menge von Acetylenkupfer entstanden war. Mit Salzsäure erwärmt, entwickelte es Acetylen und auf eine heisse Metallplatte geworfen, detonirte es noch stärker als die reine Verbindung, ohne Zurücklassung von Kohle. Dies erklärt sich leicht daraus, dass die erhaltene Acetylenverbindung neben einem Ueberschuss von Kupferoxyd gebildet war, welches eine vollständige Verbrennung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs bewirkte [1]).

H. E Roscoe. Ueber den Ueberchlorsäureäther.

J. chem. Soc. Lond. XV, 213.

Im Jahre 1840 stellten Hare und Boyle [2]) durch Destillation von überchlorsaurem Baryt mit äthylschwefelsaurem Baryt einen Körper dar, welchen sie für Ueberchlorsäureäther hielten. Sie gaben an, dass dieser Körper so heftig explodire, wie keine andere bekannte Substanz und dass die Explosionen bewirkt würden

1) Vgl. J. Torrey, Jahresber. 1859, S. 222. — D. Red.

2) Phil. Magaz. XIX, 370. — Ann. Chem. Pharm. XL, 315.

durch Hitze, Reibung oder Stoss und häufig einträten ohne sichtbare Ursache.

Verf. hat die Bildungsweise dieses Körpers studirt, seine Zusammensetzung ermittelt und den Siedepunkt annähernd bestimmt.

Durch Einwirkung von Aethyljodür auf eine alkoholische Lösung von überchlorsaurem Silber kann der Ueberchlorsäureäther selbst bei einer Temperatur von — 10° nicht erzeugt werden. Es bildet sich Jodsilber, aber der gebildete Ueberchlorsäureäther setzt sich mit Alkohol in Ueberchlorsäure und gewöhnlichen Aether um. Beim Zusammenbringen von Ueberchlorsäure $ClΘ_4H$ mit Alkohol oder Aether tritt häufig eine heftige Explosion ein, wahrscheinlich durch gebildeten Ueberchlorsäureäther bewirkt, aber es war dem Verf. nicht möglich, auf diesem Wege, selbst bei — 20° C. irgend eine Menge des Körpers zu erhalten. Kleine Quantitäten desselben können durch Destillation von überchlorsaurem Kali mit äthylschwefelsaurem Kalk gewonnen werden, aber bei weitem die beste Darstellungmethode ist die von Hare und Boyle angegebene.

Verf. brachte ein inniges Gemisch von 10 grm. krystallisirtem äthylschwefelsauren Baryt und 10 grm. überchlorsaurem Baryt in eine kleine Retorte, deren Hals nach abwärts gebogen war. Diese wurde in einem Oelbade langsam erhitzt und eine grosse Proberöhre, welche eine kleine Menge Wasser enthielt, aber nicht weiter abgekühlt wurde, als Vorlage benutzt. Zwischen 140° und 160° C. destillirte eine ziemlich grosse Menge einer farblosen öligen Flüssigkeit, die im Wasser untersank. Sobald die Temperatur auf 170° gestiegen war, und weisse Dämpfe von Ueberchlorsäure erschienen, wurde die Destillation unterbrochen. Auf diese Weise wurden ungefähr 2 C.C. bei jeder Operation gewonnen. Das über dem Destillat stehende Wasser, welches stark saure Reaction zeigte, wurde mit einer Pipette abgehoben und das Oel mit Wasser gewaschen, bis die saure Reaction kaum mehr bemerkbar war. Der gewaschene Aether wurde dann mit Hülfe einer kleinen Pipette unter dem Wasser herausgehoben und auf ein trocknes Filter gebracht. Nachdem er durch ein zweites Filter durchgegangen war, wurde er in ein kleines Glas, welches eine gewogene Quantität Alkohol enthielt, einfliessen lassen. Sobald zwanzig Tropfen aufgenom-

men waren, wurde das Glas verschlossen und wieder gewogen. Zu der so erhaltenen alkoholischen Lösung des Aethers wurde ein Ueberschuss von alkoholischer Kalilösung zugesetzt, diese zersetzte den Aether vollständig und nach einiger Zeit wurde das unlösliche überchlorsaure Kali auf ein gewogenes Filter gebracht, mit durch Essigsäure angesäuertem Alkohol gewaschen, getrocknet und gewogen. Das Filtrat und die Waschflüssigkeit dampfte man mit einem Ueberschuss von Essigsäure zur Trockne, glühte den Rückstand mit Eisenoxyd und bestimmte das Chlor als Chlorsilber.

Analyse. 0,905 grm. Ueberchlorsäureäther lieferten 0,9383 grm. überchlorsaures Kali und 0,0205 grm. Chlorsilber.

gefunden	27,13	Proc. Chlor
berechnet	27,63	

für die Formel $C_2H_5O_4Cl$.

Die in dem überchlorsauren Kali enthaltene Menge von Sauerstoff, Kalium und Chlor wurde mehreremal bestimmt.

gefunden	25,36 Chlor.	46,65 Sauerstoff.	27,52 Kalium.
berechnet	25,63 „	46,21 „	28,16 „

für die Formel ClO_4K.

Eigenschaften. Trockner Ueberchlorsäureäther explodirt beim Uebergiessen aus einem Gefässe in ein anderes oder wenn er auf irgend eine Weise leicht geschüttelt wird. Die Heftigkeit der Explosionen ist ausserordentlich: ungefähr 0,2 grm. des Aethers, welche in einer sehr dünnen Proberöhre enthalten waren, explodirten mit solcher Stärke, dass sie in ein Filtrirgestell von hartem Holze eine Vertiefung von 15 mm. Durchmesser und 5 mm. Tiefe einbohrten und zugleich alle Glasgefässe in der Umgebung zerschmetterten. Mit Wasser in Berührung ist der Aether weit beständiger, er kann geschüttelt und sogar destillirt werden, ohne zu explodiren. Unter einer dünnen Wasserschicht erhitzt, wurde sein Siedepunkt unter 755 mm. Druck bei 74° C. gefunden.

Edw. Divers. Ueber die Wirkung von kohlensaurem Ammoniak auf Magnesiasalze.

J. chem. Soc. Lond. XV, 196.

Verf. hat sich überzeugt, dass die Angabe in chemischen, besonders analytischen Werken, nach welcher kohlensaures Ammoniak die Magnesiasalze nur sehr unvollkommen oder gar nicht niederschlägt und Ammoniaksalze im Ueberschuss die Fällung ganz verhindern, nicht richtig ist. Er giebt im Folgenden die näheren Belege und zeigt, dass eine fast vollständige Fällung bewirkt wird.

Wenn verdünnte Lösungen von schwefelsaurer Magnesia, Chlorammonium, kohlensaurem Ammoniak in solchem Verhältniss gemischt wurden, dass die Ammoniaksalze, besonders das kohlensaure, im Ueberschuss waren, so trat sogleich keine Reaction ein, aber nach zehn Minuten, bei grossem Ueberschuss von kohlensaurem Ammoniak, oder nach längerer Zeit bei geringerem Ueberschuss, entstand ein körnig-krystallinischer Niederschlag. Nachdem derselbe zuerst mit kohlensaurer Ammoniaklösung und zuletzt mit Wasser gewaschen war, wurde er getrocknet, geglüht und gewogen. Bei drei Analysen fand der Verf. 15,8; 15,93 und 15,84 Proc. Magnesia. Diese Menge entspricht dem Doppelsalze

$$Mg(NH_4)CO_3, 2H_2O,$$

welches 15,87 Proc. verlangt.

Verf. suchte die Umstände genauer zu bestimmen, unter welchen sich der Niederschlag bildet.

I. Es wurde zunächst nur schwefelsaure Magnesialösung mit kohlensaurer Ammoniaklösung zusammengebracht. Wenn das Verhältniss des letzteren zu der ersteren ein geringeres war wie 4 : 1, so wurde noch kohlensaure Magnesia niedergeschlagen; wurden gerade 4 Aeq. angewendet, so entstand ein halb-durchsichtiger krystallinischer Niederschlag, welcher sich schon nach einigen Minuten zu bilden begann und sich dann rasch vermehrte; am nächsten Tage erzeugte phosphorsaures Natron in dem Filtrate nicht sofort einen Niederschlag, sondern es entstand erst allmälig eine geringe Fällung.

II. Weiter wurden Versuche angestellt mit den beiden vori-

gen Salzen in dem Verhältniss von 1 Aeq. schwefelsaurer Magnesia zu 2 Aeq. kohlensaurem Ammoniak (also in dem Verhältniss, wie sie das Doppelsalz bilden können) unter Zusatz von Chlorammonium. Es ergab sich, dass nahezu 1 Aeq. Chlorammonium auf 1 Aeq. schwefelsaure Magnesia nöthig war, um die Fällung von kohlensaurer Magnesia zu verhüten. Nach etwa einer Viertelstunde begann die Bildung des Niederschlags von kohlensaurem Magnesia-Ammoniak; sie verlief aber langsamer und war nicht so vollständig und ausserdem war das Product mehr durchsichtig wie in dem vorigen Falle. In dem Filtrat entstand nach 24stündigem Stehen mit phosphorsaurem Natron sofort ein deutlicher Niederschlag. Bei Zusatz von 4 Aeq. Chlorammonium waren die Resultate die gleichen und Verf. sagt, dass er bei jeder Menge von Ammoniaksalz, die man nach dem gewöhnlichen Sprachgebrauche einen „Ueberschuss" nenne, einen Niederschlag erhalten habe.

III. Derselben Mischung wie unter I wurde 1 Aeq. Chlorammonium zugesetzt. Man erhielt ein gleiches Resultat wie dort, nur schien die Fällung vollständiger zu sein, da am nächsten Tage phosphorsaures Natron in dem Filtrat nur eine geringe Spur eines Niederschlages erzeugte.

IV. Bei Zusatz von geringeren Mengen von kohlensaurem Ammoniak, als zur Bildung des Doppelsalzes nöthig sind, zu einer Mischung von gleichen Aequivalenten schwefelsaurer Magnesia und Chlorammonium, entstand erst am nächsten Tage oder später ein Niederschlag; er entstand aber immer, selbst wenn die Menge des kohlensauren Ammoniaks so gering war, dass die Flüssigkeit nur einen sehr schwachen ammoniakalischen Geruch zeigte. (Das Gefäss wurde in diesem Falle verschlossen, um die Verflüchtigung des Ammoniaks zu verhüten.)

V. Es wurde eine Mischung aus 1 Aeq. schwefelsaurer Magnesia, 2 Aeq. Chlorammonium und 4 Aeq. kohlensaurem Ammoniak bereitet und davon verschiedene Portionen, ehe ein Niederschlag entstanden war, mit 1-, 2-, 3-, 4-, 5-tausendfacher Menge Wasser verdünnt (von 1 Theil Magnesiasalz). Es entstand in keinem Falle auch nach tagelangem Stehen ein Niederschlag. Als man jedoch zu diesen Lösungen noch kohlensaures Ammoniak hin-

zusetzte, bis sie stark ammoniakalisch waren, so bildeten sich nach 24 Stunden bis 3 oder 4 Tagen Niederschläge. Das raschere oder langsamere Erscheinen derselben schien unabhängig von der Menge der aufgelösten Magnesia, aber bedingt durch den grösseren oder geringeren Zusatz von kohlensaurem Ammoniak, denn in der 5000-fach verdünnten Lösung entstand der Niederschlag zuerst, weil dort die grösste Menge von kohlensaurem Ammoniak zugesetzt worden war.

Versuche über die Löslichkeit des kohlensauren Magnesia-Ammoniaks. Mit einer grösseren Menge von Wasser zusammengebracht, löst sich das Doppelsalz fast vollständig auf und es scheidet sich nach einiger Zeit aus dieser Lösung neutrale kohlensaure Magnesia ab. Durch geringe Mengen von Wasser z. B. beim Auswaschen auf einem Filter, wird das Salz mehr oder weniger vollständig in kohlensaures Ammoniak und kohlensaure Magnesia zersetzt. In einer rasch bereiteten Lösung des Salzes fand der Verf. auf 71,15 Th. Wasser, 1 Theil des Doppelsalzes gelöst. In einer Chlorammoniumlösung löst sich soviel von dem Doppelsalze auf, dass phosphorsaures Natron sogleich und kohlensaures Ammoniak nach einigen Minuten einen Niederschlag erzeugt. In kohlensaurer Ammoniaklösung scheint das Doppelsalz fast unlöslich zu sein, es entstand erst nach einigen Minuten mit phosphorsaurem Natron ein sehr geringer Niederschlag. Verf. bemerkt schliesslich, dass man aus dem Doppelsalze nicht bloss beim Behandeln mit Wasser, sondern auch beim Erhitzen bis zu 100° neutrale kohlensaure Magnesia erhalten könne.

Lefebvre. Beobachtungen über die Gegenwart von Rubidium in der Runkelrübe.

Compt. rend. LV, 430.

Verf. hat die von einer Hectare Landes zu Corbehem (Pas-de-Calais) jährlich producirte Menge Chlorrubidium zu 226 grm. bestimmt, indem er fand, dass 1 Hectare 40,000 Kilo Runkelrüben durchschnittlich erzeugt, die 128 Kilo rohe Potasche liefern. 1 Kilo

dieser Salzmasse enthält 1,75 grm. Chlorrubidium. Die Menge von Rubidium ist in verschiedenen Bodenarten sehr verschieden, scheint aber doch stets in Beziehung zu dem Potaschegehalt in der Salzmasse aus den Runkelrüben zu stehen, wie nachfolgende Verhältnisse aus den Analysen solcher Salzrückstände aus Runkelrüben von verschiedenen Orten zeigen.

Kohlensaures Kali . . .	23,40
Chlorrubidium	0,13
Kohlensaures Kali . . .	29,90
Chlorrubidium	0,15
Kohlensaures Kali . . .	42,13
Chlorrubidium	0,18
Kohlensaures Kali . . .	50,05
Chlorrubidium	0,21

Verf. giebt weiter den von ihm zur Gewinnung des Rubidiums aus den Rückständen der Salpeterfabrikation befolgten Gang an. Die Mutterlaugen, die in 1 Kilo ungefähr 4,90 grm. Chlorrubidium enthalten, zeigen 40° B., sie werden mit Sägespänen eingeäschert, um den Schwefel zu verbrennen und die oxydirenden Verbindungen zu zerstören. Der kohlige Rückstand wird mit Wasser ausgezogen und die Lösung auf $^1/_{10}$ verdampft, wodurch der grössere Theil der Salze ausgeschieden und eine an Rubidium ziemlich reiche Lauge erhalten wird. Diese wiegt ungefähr 35° B. und enthält kohlensaure und schwefelsaure Salze, Chlor- und besonders Schwefelverbindungen, unterschwefligsaure Salze, Brom- und Jodverbindungen, die man vor der Fällung mit Platinchlorid fortzuschaffen hat. Man bewirkt dies durch Zusatz von überschüssiger Salzsäure, wodurch die kohlensauren Salze gesättigt und die Schwefelverbindungen und unterschwefligsauren Salze unter reichlicher Abscheidung von Schwefel zersetzt werden. Man setzt nun zu dem kochenden Filtrat tropfenweise Salpetersäure, bis keine violetten oder rothen Dämpfe mehr auftreten, d. h. bis alles Brom und Jod durch Chlor ausgetrieben ist. Jetzt enthält die Flüssigkeit nur noch schwefelsaure Salze und Chlorverbindungen; man bringt sie auf 5° B., erhitzt zum Sieden und setzt eine gesättigte kochende Lösung von Kaliumplatinchlorid hinzu. Der entstehende Niederschlag ist zum grössten

Theil Rubidiumplatinchlorid mit etwas Kaliumplatinchlorid, das durch einige Waschungen mit kochendem Wasser ausgezogen werden kann. Man reducirt das reine Rubidiumplatinchlorid in der Wärme durch Wasserstoff und nimmt aus dem Rückstande durch Wasser das Chlorrubidium auf.

O. L. Erdmann. **Vorkommen von Rubidium und Cäsium im Carnallit.**

J. pr. Chem. LXXXVI, 377.

Nach Versuchen, welche in des Verf. Laboratorium ausgeführt worden sind, enthält der Carnallit, das bekannte Doppelsalz von Chlormagnesium und Chlorkalium aus dem Steinsalzlager von Stassfurt, sowohl Rubidium als Cäsium. Derselbe wird unter dem Namen „Kalisalz" ausgehalten und in den Handel gebracht; das sogenannte „Abraumsalz" besteht ebenfalls zum Theil aus Carnallit. Der Carnallit ist jedenfalls das wohlfeilste Material für die Gewinnung der beiden Alkalien. Man löst denselben in Wasser, fällt die Magnesia im Sieden durch kohlensaures Natron, filtrirt, sättigt das Filtrat mit Salzsäure, lässt den grössten Theil des Chlornatriums und Chlorkaliums auskrystallisiren, fällt die Mutterlauge in der Kälte unvollständig mit Platinchlorid, kocht den Niederschlag anhaltend mit Wasser aus, um das Kaliumdoppelsalz möglichst auszuziehen, reducirt den Rest mit Wasserstoff, fällt das Gemenge der zurückbleibenden Chloride auf's Neue mit Platinchlorid u. s. w., bis bei Prüfung mittelst des Spectralapparates die Kalilinien verschwinden, die in dem Maasse schwächer werden, als die Cäsiumlinien neben den Rubidiumlinien deutlicher hervortreten.

O. L. Erdmann. **Vorkommen von Rubidium im Feldspath.**

J. pr. Chem. LXXXVI, 448.

Da das Rubidium in Pflanzenaschen vorkommt[1]), so liess sich erwarten, dass es in den kalihaltigen Mineralien enthalten sein

---

1) Diese Zeitschr. V, 548.

werde, aus deren Verwitterung sich die Ackerkrume bildet. In der That enthält der gemeine Feldspath (Orthoklas) von Karlsbad Rubidium, welches sich leicht nachweisen lässt, indem man die durch Aufschliessung des Minerals erhaltenen Chloralkalien mit Platinchlorid ausfällt, den Niederschlag, nachdem er einigemal mit Wasser ausgekocht worden ist, reducirt und die durch Ausziehen mit Wasser erhaltenen Chloride vermittelst des Spectralapparates prüft.

J. Nicklès. Ueber die Analyse von Gusseisen und Stahl.

(Bestimmung des Schwefels und Phosphors.)

Compt. LV, 503.

Verf. hat in einem Gemenge von Brom und Wasser das Mittel gefunden, mehrere Gramme schwere Stücke Eisen in solcher Weise in Lösung zu bringen, dass der Schwefel in Schwefelsäure und der Phosphor in Phosphorsäure übergeführt wird.

Ein Stück mit Coke erblasenes Gusseisen von 15 grm. mit einem Gehalte von 6 Proc. Graphit wurde in weniger als 40 Stunden ohne eine andere Vorsicht als fünf- bis sechsmal wiederholtes Schütteln in Auflösung gebracht. Wenn es sich darum handelt, das Eisen gleichzeitig neben Schwefel und Phosphor zu bestimmen, so kann dies sowohl durch Titration als durch Gewichtsanalyse geschehen. Verf. schreibt vor, die Analyse, insbesondere die Phosphorbestimmung in der Art vorzunehmen, dass man zur Lösung des Eisenbromids Weinsteinsäure und Ammoniak im Ueberschuss zufügt, dann schwefelsaure Magnesia und eine gewisse Menge Alkohol zusetzt, umschüttelt und während der Nacht der Ruhe überlässt. Der Zusatz des Alkohols soll die Fällung des phosphorsauren Bittererde-Ammoniaks begünstigen und das Ausscheiden aus der Salzlösung, in der es sich bildet und in welcher es nicht unlöslich ist, bewirken. Setzt man zu dem Filtrat von dem ohne Alkohol gebildeten Niederschlag einige Tropfen Alkohol zu, so entstehe eine Trübung, die beim Schütteln wieder verschwindet. Man soll deshalb so lange mit dem Zusatz fortfahren, bis die Trübung Neigung zeige, dauernd zu werden und dafür sorgen, dass man diesen Punkt nicht überschreitet, um nicht die Fällung anderer Substanzen herbeizuführen.

Der Schwefel wird auf die gewöhnliche Weise als schwefelsaurer Baryt gefällt.

L. Troost. Ueber das Aequivalentgewicht des Lithiums.

Ann. Chem. Pharm. CXXIII, 384.

Kohlensaures Lithion, wiederholt durch Suspendiren in Wasser, Lösen mittelst eines eingeleiteten Stroms von Kohlensäure und Wiederabscheiden durch Erhitzen der Lösung bis zum Sieden gereinigt, erwies sich bei der spectralanalytischen Prüfung als rein, namentlich als frei von Natron, Cäsium- und Rubidiumoxyd. Es wurde zu Chlorlithium umgewandelt und dieses (da es sich beim Erhitzen an der Luft theilweise zersetzt) durch Erhitzen in einem Strome von trocknem Chlorwasserstoffgas entwässert; nach dem Erkalten wurde die das Chlorlithium umgebende Chlorwasserstoffsäure durch einen Strom trockner Luft verjagt. Es gaben 1,309 grm. dieses Chlorlithiums 4,420 grm. Chlorsilber; 2,750 grm. Chlorlithium, 9,300 grm. Chlorsilber; daraus folgt Li = 7,03 und 6,99. Bei der Zersetzung von kohlensaurem Lithion (welches zur Vermeidung eines Verlustes an Kohlensäure bei einer 100° nicht übersteigenden Temperatur getrocknet war) mittelst Kieselsäure gaben 0,970 grm. kohlensaures Lithion 0,577 grm. Kohlensäure (daraus Li = 7,00) und 1,782 grm. kohlensaures Lithion 1,059 grm. Kohlensäure (Li = 7,02); bei der Zersetzung desselben Salzes mit Schwefelsäure gaben 1,217 grm. kohlensaures Lithion 1,808 grm. schwefelsaures Lithion (Li = 7,06). Das Aequivalentgewicht des Lithiums kann nach diesen, mit den von Diehl[1]) gefundenen Resultaten sehr nahe übereinstimmenden Versuchen = 7 gesetzt werden.

1) Diese Zeitschr. V, 68.

Berichtigung.

Seite 565, Analyse 104 — 108° lies H = 13,8 statt 12,8.

E. Millon. **Eigenthümliche Wirkungsweise der Affinität.**

Compt. rend. LV, 513.

Als der Verf. einen Chlorstrom in eine Lösung von weinsteinsaurem Kupferoxydkali mit überschüssigem Kali einleitete, trübte sich dieselbe fast augenblicklich, färbte sich grün und bildete einen gelben Absatz. Wurde dieser von der Flüssigkeit getrennt, so entstand bei weiterem Zuführen von Chlor ein zweiter von orangegelber Farbe; unterbrach man dann den Chlorstrom und liess die Flüssigkeit in Ruhe, so bildete sich gewöhnlich ein dritter Niederschlag von rother Farbe. Den zweiten Niederschlag erkannte Verf. als ein Gemenge des gelben und des rothen, welche beide eine bestimmte Zusammensetzung haben. Bei fortgesetzter Einwirkung des Chlors wurden die Niederschläge natürlich wieder aufgelöst und es gelang nicht immer, die drei Phasen der Reaction in ihrer Aufeinanderfolge zu beobachten. Man erhielt jedoch dieses Resultat ohne Schwierigkeit, wenn man eine Lösung von Chlorkalk, Chlornatron oder Chlorkali in die Frommherz'sche Flüssigkeit eintrug.

Der gelbe Niederschlag zeigte eine Zusammensetzung, welche genau einer Verbindung von 1 Aeq. ameisensaurem Kupferoxydul mit 1 Aeq. kohlensaurem Kalk- (?) entspricht. Auch die Reactionen dieses Körpers entsprachen der von dem Verf. angegebenen Zusammensetzung, und die Annahme von Kupferoxydul darin erscheint dem Verf. ausserdem dadurch gerechtfertigt, dass sich nach dem gelben Niederschlag freies Kupferoxydul aus der Flüssigkeit abscheide.

Verf. hat sich überzeugt, dass diese eigenthümliche Reaction der Weinsäure nicht allein angehört, er konnte diese durch Citronensäure und Benzoesäure und selbst durch Zucker oder Glycerin

ersetzen. In allen diesen Fällen war mehr Zeit nöthig, als bei Anwendung von Weinsteinsäure und manchmal musste die Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzt werden; dabei schied sich das reine Kupferoxydul häufiger ab als der gelbe Körper.

Dr. C. Kraut. Ueber das Wurmsamenöl[1]).

Dieses Oel ist bereits von Völckel und von Hirzel untersucht (Gmelin VII, 296). Ich habe in Gmelin's Handbuch (VII, 509) auf Grund einer unrichtig berechneten Dampfdichtebestimmung angegeben, dass es zu den Verbindungen mit 24 At. Kohle, der Formel $C_{24}H_{20}O_2$ gemäss, zu rechnen sei.

Von Trommsdorff bezogenes Oel ging, nachdem es entwässert und einige Male der gebrochenen Destillation unterworfen war, der Hauptmasse nach bei 175° (uncorrigirt) über. Es wurde, wie auch Völckel gefunden hat, selbst durch tagelanges Kochen mit gesättigtem weingeistigen Kali nicht im geringsten zersetzt, sondern zeigte vor und nachher denselben Siedepunkt, dasselbe specifische Gewicht und nahezu dieselbe Zusammensetzung.

Spec. Gew. des rectificirten Oels 0,9121 bei 20° (J. Erdmann);
„ „ des mit weingeistigem Kali gekochten 0,9120 bei 20° (J. Erdmann);
„ „ des rectificirten Oels bei 14° 0.9201 (Plange).

J. Erdmann.

	Rectificirtes Oel.			Mit weingeistigem Kali gereinigtes Oel.			
C	78,65	79,51	80,14	78,34	79,63	79,66	78,83
H	11,63	11,11	11,99	11,72	11,78	11,77	11,88

Diese Resultate stimmen mit der Formel $C_{24}H_{20}O_2$ überein, welche Völckel aufstellte und die Hirzel auch für ein über Kalihydrat rectificirtes Oel annahm. Um so auffallender ist es, dass die Bestimmungen der Dampfdichte kein Resultat ergaben, welches gestattet, diese Formel definitiv anzunehmen.

---

1) Als Separatabdruck vom Verf. mitgetheilt.

Bestimmung No. 1. und 2. von Herrn J. Erdmann, No. 3 von Herrn Plange ausgeführt.

	1.	2.	3.
Lufttemperatur	18°	18°	20°
Luftdruck Millim.	758	749	745
Temperatur des Dampfes	238°	236°	230°
Uebergewicht des Ballons Gr.	0,808	0,591	0,799
Räumlichkeit des Ballons C. C.	314,4	222,1	308
Zurückgebliebene Luft C. C.	1,0	0,85	0,0
Dampfdichte	5,47	5,62	5,40

Hiernach kann ich die Formel $C_{24}H_{20}O_2$, der die Dampfdichte 6,22 entspricht, nicht für richtig halten, sondern bin geneigt das untersuchte Product für ein Gemenge eines sauerstoffhaltigen Oels $C_{20}H_{18}O_2$ mit wenig eines Kohlenwasserstoffs (vielleicht von der Formel $C_{20}H_{16}$) anzusehen, dessen Gegenwart dann der höhere Gehalt an Kohle zuzuschreiben wäre. Diese und die obige Formel erfordern folgende Zahlen:

24C	144	80,00	20C	120	77,92
20H	20	11,11	18H	18	11,69
2O	16	8,89	2O	16	10,39
$C_{24}H_{20}O_2$	180	100,00	$C_{20}H_{18}O_2$	154	100,00
Dampfdichte 6,22			Dampfdichte 5,34.		

Fünffach-Chlorphosphor wirkt in der Kälte wenig auf das rectificirte Wurmsamenöl ein, beim Erhitzen wurde viel Salzsäuregas gebildet. Als keine Einwirkung mehr erfolgte, wurde das Product mit Wasser gewaschen und neben Vitriolöl und Kalk entwässert. Es liess jetzt beim Erhitzen auf 100° viel Salzsäuregas entweichen, bei etwa 195° ging ein Theil über, während der Rest in der Retorte verkohlte. Auch das Destillat, nach dem Waschen und Entwässern der Rectification unterworfen, zeigte dieselben Zersetzungserscheinungen. Die Analysen des chlorhaltigen, neben Vitriolöl und Kalk getrockneten Products führten zu keiner einfachen Formel.

Beim Erhitzen des Wurmsamenöls mit Salpetersäure glaubt Hirzel Toluylsäure, aus einem Zersetzungsproducte des Wurmsamenöls auch anisylige Säure erhalten zu haben. Herr J. Erdmann sah beim Kochen des Oels mit chlorfreier Salpetersäure von 1,25 spec. Gew. ausser Blausäure, einer flüchtigen Säure, die allem An-

schein nach Essigsäure war (beide Säuren wurden auch von Hirzel aus einem Derivate des Wurmsamenöls erhalten) und Oxalsäure, zwei Säuren auftreten, deren eine sich zum grössten Theil beim Erkalten der salpetersauren Lösung in Flocken ausschied, während die andere gelöst blieb und beim Eindampfen neben der Oxalsäure erhalten wurde. Beide wurden nach gehöriger Reinigung als stickstofffrei erkannt.

Die erste, beim Erkalten sich ausscheidende Säure zeigte beim Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist einen, in dem Maasse als die Reinigung fortschritt, sinkenden Kohlenstoffgehalt, der endlich den der Phtalsäure erreichte. Ihr in Wasser lösliches Kalksalz, mit nicht völlig reiner Säure dargestellt, hielt 15,71 Proc. Kalk (Rechnung für phtalsauren Kalk 15,31 Proc. CaO). Sie löste sich auch in kochendem Vitriolöl, ohne dasselbe zu färben und gab beim Erhitzen für sich unter gleichzeitiger Bildung von Wasser ein krystallisch erstarrendes Destillat. — Dieselbe Säure wurde auch beim Erhitzen von Wurmsamenöl mit zweifach-chromsaurem Kali und Schwefelsäure erhalten.

Herr Dr. Uelsmann erhielt bei der Verbrennung von 0,191 Gr. Säure 0,401 Gr. Kohlensäure und 0,062 Gr. Wasser.

	Phtalsäure.		Gefunden.
16C	96	57,83	57,26
6H	6	3,61	3,61
8O	64	38,56	
$C_{16}H_6O_8$	166	100,00	

Die zweite Säure wurde von der Oxalsäure und Phtalsäure durch Auslesen der Krystalle, Umkrystallisiren und Umwandlung in das Kalksalz getrennt. Dieses letztere in Wasser löslich, hielt 15,45 Proc. Kalk, dem Gehalt des terebilsauren Kalks (Rechnung $C_{14}H_9CaO_8 = 15,81$ Proc. CaO) entsprechend.

Die Säure wurde von Herrn J. Erdmann analysirt. 0,2275 Gr. gaben 0,439 Gr. Kohlensäure und 0,1405 Gr. Wasser.

	Terebilsäure.		Gefunden.
14C	84	53,16	52,63
10H	10	6,33	6,87
8O	64	40,51	
$C_{14}H_{10}O_8$	158	100,00.	

Das Auftreten von Toluylsäure habe ich bei diesen Oxydationsprocessen nicht bemerkt. Es würde mir schwerlich entgangen sein, da ich diese Säure wiederholt in Händen gehabt habe.

E. J. Maumené. Neue Methode der Analyse.

(Directe Bestimmung des Sauerstoffs.)

Compt. rend. LV, 432.

Verf. will eine directe Bestimmung des Sauerstoffs in organischen Substanzen dadurch erreichen, dass er die Verbrennung statt mit Kupferoxyd mit Bleioxyd vornimmt, welchem er zur Verhinderung des Schmelzens $^1/_4$ seines Gewichts phosphorsauren Kalk zusetzt. Man erhalte so den Kohlenstoff und Wasserstoff wie gewöhnlich als Kohlensäure und Wasser, welche zusammen

1) den ganzen Sauerstoffgehalt der verbrannten Substanz und
2) eine weitere Menge von Sauerstoff einschliessen, die von dem Bleioxyd geliefert werden muss, um allen Kohlenstoff und Wasserstoff zu verbrennen.

Wenn er nun das reducirte Blei wägt, die damit verbunden gewesene Sauerstoffmenge berechnet und diese von der in Kohlensäure und Wasser enthaltenen Gesammtmenge abzieht, so bleibt ihm als Rest der Sauerstoffgehalt der organischen Substanz.

(Ob diese Methode mehr als die gewöhnlich angewendete den Namen der directen *Bestimmung* des Sauerstoffs verdient, wollen wir ganz ausser Acht lassen, sie erheischt eine Wägung mehr als die gewöhnliche Art der indirecten Bestimmung und berechnet ebenfalls dann den Sauerstoff aus dem Verluste. Selbst wenn man, wie Verf. vorschlägt, die Substanz nicht wägt und dadurch die Anzahl der Wägungen auf die ursprüngliche reducirt, oder noch um eine vermindert, so sehen wir doch in der ganzen Manipulation keine Steigerung der Genauigkeit. Ueberdies kann die Methode keine Anwendung bei solchen Substanzen finden, die selbst so viel oder noch mehr Sauerstoff enthalten, als zur Ueberführung ihres Kohlenstoffs und Wasserstoffs in Kohlensäure und Wasser nöthig ist, z. B. Nitromannit. Bei der Analyse der meisten oder vielleicht aller Stick-

stoffverbindungen wird man einen bald grösseren, bald kleineren Fehler begehen, indem man eine entsprechende Menge Sauerstoff verliert, welche durch Reduction der Stickstoffoxydate von dem vorgelegten metallischen Kupfer aufgenommen wird. Diese Menge Sauerstoff erscheint nicht in Kohlensäure und Wasser, aber sie wird durch ein Plus von metallischem Blei als Minus von Sauerstoff in der verbrannten Substanz in Rechnung gebracht. Dieser Fehler wird sich freilich immer beim Addiren der Bestandtheile zu erkennen geben und man wird, um ihn zu vermeiden, das vorzulegende Kupfer ebenfalls vor und nach der Verbrennung wägen müssen.

Es scheint uns, als wenn die Methode des Verf. eher zur directen *Nachweisung* als zur directen *Bestimmung* des Sauerstoffs anwendbar wäre. Sie kann in den Fällen von Nutzen sein, in welchen man zweifelhaft ist, ob die ausser Kohlenstoff und Wasserstoff in der analysirten Substanz vorhandenen Körper wirklich Sauerstoff oder andere Stoffe sind. E.)

Dessaignes. Umwandlung der Aconitsäure durch die Einwirkung von Natriumamalgam.

Compt. rend. LV, 510.

Nach Kekulé's Untersuchung entsteht aus der Fumarsäure und Maleinsäure bei der Behandlung mit Natriumamalgam Bernsteinsäure und da, wie Verf. früher gefunden hat, die Aconitsäure die als zweibasische Säure genommen, mit jenen isomer ist, die Bernsteinsäuregährung einzugehen vermag, so entstand die Frage, ob nicht durch Natriumamalgam die Aconitsäure in gleicher Weise verändert werden würde.

Beim Zusammenbringen einer Lösung dieser Säure mit Natriumamalgam entsteht ein lebhaftes Aufbrausen, das sehr schwach wird, wenn die Säure gesättigt ist. Die Einwirkung wurde ein paar Tage lang fortgesetzt, indem man von Zeit zu Zeit einige Tropfen Salzsäure zufügte; dann wurde ein Ueberschuss dieser Säure hinzugesetzt, die Lösung zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit Alkohol erschöpft. Dieser wurde dann wieder auf

dem Wasserbade abdestillirt und die zurückbleibende Masse mit Aether behandelt.

Auf diese Weise erhielt Verf. eine Säure, die weder Aconitsäure noch Bernsteinsäure ist, obgleich sie sich beiden und besonders der letzteren durch gewisse Eigenschaften nähert. Sie ist in Wasser löslicher als die Aconitsäure. 100 Th. Wasser lösen bei 13° 18,62 Th. der letzteren, während 40,52 Th. der ersteren von 100 Th. Wasser bei 14° gelöst werden. Die neue Substanz krystallisirt selbst aus gesättigter Lösung nur schwer aus; sie bildet strahlenförmig gruppirte Krystalle, die weit dicker sind als die der Aconitsäure; sie schmilzt bei 155° und beginnt erst über 200° sich zu färben; beim Erkalten krystallisirt sie erst nach und nach; rasch in einem Proberöhrchen erhitzt, liefert sie ein weisses Sublimat und einen schwachen braunen Rückstand. Sie kann mit concentrirter Salpetersäure gekocht werden, ohne dass sie die geringste Veränderung erfährt: durch welche Eigenschaft sie der Bernsteinsäure nicht aber der Aconitsäure gleicht, welch' letztere unter Entwicklung von rothen Dämpfen zersetzt wird.

Diese beiden letzten Säuren fällen in freiem Zustande weder das salpetersaure Silber-, Kupfer- und Quecksilberoxyd noch Chlorbaryum, Chlorcalcium und Eisenchlorid; Aconitsäure schlägt Chlorzink und salpetersaures Quecksilberoxydul nieder; mit der neuen Säure tritt nur bei concentrirten Lösungen der beiden Reagentien Fällung ein. Werden die Lösungen der beiden Säuren unvollständig mit Ammoniak gesättigt, so fällen sie salpetersaures Silber. Das Silbersalz der neuen Säure ist anfangs flockig, wird aber nach einigen Stunden dichter und etwas körnig, ohne entschieden krystallinisch zu werden. Das neutrale Ammoniaksalz fällt Eisenchlorid in gleicher Weise wie das aconitsaure Ammoniak.

Die Bernsteinsäure unterscheidet sich von der neuen Säure dadurch, dass sie salpetersaures Silber auch in freiem Zustande niederschlägt und dass ihr neutrales Natronsalz leichter krystallisirt als das der neuen Säure. Wird das neutrale Ammoniaksalz der neuen Säure sublimirt, so schlägt es Eisenchlorid nieder, wodurch es der Bernsteinsäure ähnlich und von der Aconitsäure verschieden ist.

Die *Analyse* der freien Säure gab in Procenten 40,28 Kohlenstoff, 4,49 Wasserstoff. Das Silbersalz hinterliess beim Glühen 64,82 Proc. Silber. Diese Zahlen stimmen nicht ganz mit den Werthen, welche die beiden Formeln $C_{12}H_{16}O_{12}$ und $C_{12}H_{15}O_{12}$ verlangen. Gerade dieser Mangel an Uebereinstimmung hat den Verf. gehindert, vorstehende Resultate, welche er vor einigen Monaten erhielt, früher zu veröffentlichen. Nachdem Verf. aus den Annalen der Chemie und Pharmacie ersehen hat, dass Kekulé mit dem Studium der Einwirkung von Natriumamalgam auf Aconitsäure beschäftigt ist, so hält er es für erlaubt, seine unvollständigen Resultate mitzutheilen, überlässt es aber Kekulé, die Untersuchung zu vervollständigen.

F. Schulze. **Die Oxonsäure, Product der reducirenden Einwirkung nascirenden Wasserstoffs auf Oxalsäure.**

Chem. Centralbl. 1862, 609.

Verf. glaubte, den Grad der Reduction von in saurer resp. alkoholischer Lösung durch nascirenden Wasserstoff reducirbaren Substanzen in der Weise ermitteln zu können, dass er das Volum des durch eine gewogene Menge von Metall entwickelten Wasserstoffs bestimmte und mit der Menge Wasserstoff verglich, welche ohne die Gegenwart einer reducirbaren Substanz durch dieselbe Menge Metall entwickelt wird. Von den verschiedenen Substanzen, welche er in dieser Richtung untersuchte, gab ihm die Oxalsäure Veranlassung zu weiteren Studien. Es zeigte sich, dass sie nach Massgabe des durch sie verursachten Wasserdeficits[1]) höchst

---

1) „2 Grm. Zinkpulver für sich allein in wässriger Salzsäure gelöst, lieferten (bei 18° und 760 mm. Bar. gemessen) 730 C.C. Wasserstoffgas; bei Gegenwart von 1 Grm. neutralen oxalsauren Kalis gab dieselbe Quantität Zink im Durchschnitt von 11 untereinander wenig abweichenden Versuchen nur 560 C.C. Wasserstoff, also ein Deficit von 170 C.C., woraus sich die Umwandlung der Oxalsäure in eine der Aepfelsäure isomere oder nur um Wasseraequivalente von ihr verschiedene Verbindung berechnet, sofern nur ein einziges Product entsteht."

wahrscheinlich zu einer der Aepfelsäure oder Citronensäure nahestehenden Verbindung reducirt werde. Dieses führte zur Entdeckung einer Säure von der Zusammensetzung $C_4H_4O_6$, welche Verf. *Oxonsäure* nennt.

Darstellung. Zu einer Auflösung von 1 Th. Oxalsäure in dem zehnfachen Gewicht Wasser wurde 1 Th. Schwefelsäure gesetzt, die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt und während des Siedens nach und nach so lange Zinkpulver eingetragen, als noch eine gesteigerte Gasentwicklung bemerkt wurde. Das Kochen wurde so lange fortgesetzt, als sich noch Wasserstoff entwickelte, die Flüssigkeit dann von dem ungelöst gebliebenen Zink und dem ausgeschiedenen oxalsauren Zinkoxyd abfiltrirt und mit Aetzkalk übersättigt. Das von dem Niederschlag getrennte Filtrat wurde mit einer zur Fällung der Schwefelsäure ausreichenden Menge Baryt versetzt und dann unter Kochen Kohlensäure eingeleitet, um den Kalk zu fällen. Die vom Niederschlag abfiltrirte Lösung enthielt nur das Kalksalz der neuen Säure und Bleizucker erzeugte darin einen Niederschlag, der unter dem Mikroskop aus sternförmig gruppirten Krystallnadeln besteht. Verf. erklärt diesen Niederschlag für wasserfreies basisches Salz von der Zusammensetzung $2PbO,C_4H_3O_5$[1]).

Dieses Bleisalz diente zur Darstellung der freien Säure; das Verfahren ist jedoch nicht genauer beschrieben.

Eigenschaften der Säure. Sie ist in allen Verhältnissen in Wasser löslich, die Lösung reagirt und schmeckt stark sauer, am nächsten erinnert der Geschmack an denjenigen der Aepfelsäure. Gegen das polarisirte Licht verhält sie sich inactiv. Beim andauernden Erhitzen der bis zu Syrupsconsistenz abgedampften Säure im Wasserbade scheiden sich mikroskopische Krystalle von der Form rhombischer Blättchen (das Anhydrid?) ab, von denen

---

1) Die Analyse desselben, wobei freilich ein nicht ganz reines Material angewendet wurde, gab folgende Resultate:

	Kohlenstoff.		Wasserstoff.		Bleioxyd.
	I	II	I	II	
gefunden	8,493	8,661	1,031	0,982	77,83
berechnet	8,272		1,034		76,906

dem Verf. zum Zwecke einer Untersuchung noch zu wenig Material zu Gebote stand. Wird die syrupförmige Säure stärker erhitzt, so beginnt sie bei ungefähr 120° sich zu verflüchtigen; der Dampf wirkt auf die Respirationsorgane stark reizend, ungefähr wie derjenige von erhitzter Oxalsäure. Aus einer Retorte destillirt, geht unter allmäliger Steigerung der Temperatur auf 180° ein farbloses Destillat über, welches die ursprüngliche Säure enthält. Gegen 200° bilden sich unter Entwicklung caramel- und furfurolartigen Geruchs gelblich gefärbte Producte und was nun übergeht, erstarrt beim Erkalten zu einer weichen Krystallmasse, welche alsbald wieder zerfliesst, indem sich mikroskopische Krystalle von spitz-rhomboëdrischer Form daraus abscheiden.

Salze. Bleisalz. Zur Darstellung desselben wurde eine bestimmte Menge des oben erwähnten basischen Salzes in 2 Hälften getheilt und die eine Hälfte mit der Lösung der aus der andern Hälfte durch Schwefelwasserstoff frei gemachten Säure digerirt. Man erhielt so eine Lösung, aus welcher beim Abdampfen und Erkalten sich das neutrale Bleisalz in schön glänzenden gypsähnlichen Krystallen des monoklinometrischen Systems abschied

als Mittel von drei Versuchen.

Analyse.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Bleioxyd.
gefunden	13,327	1,759	62,190
berechnet	13,441	1,679	62,478

für die Formel $PbO,C_4H_3O_5$.

Das Barytsalz erhielt der Verf., indem er die freie Säure mit Barytwasser übersättigte, den überschüssigen Baryt durch Kohlensäure entfernte, und die Lösung verdampfte in warzenförmig gruppirten harten Krystallnadeln und Blättchen. Es ist in Wasser leicht löslich, die Auflösung geschieht aber in kaltem Wasser nur langsam. Aus der wässrigen Lösung wird es durch Weingeist als Flocken gefällt, welche unter dem Mikroskop als lange feine Nadeln erscheinen. Das lufttrockene Salz verlor bei 110° nur sehr unbedeutend an Gewicht, bis 180° blieb es unverändert und gab 53,2 Proc. Baryt. Die Formel $BaO,C_4H_3O_5$ verlangt 53,315 Proc.

Das Kalksalz wurde aus der ursprünglichen, bei der Darstellung der Säure erhaltenen Lösung (s. oben) durch Eindampfen

erhalten. Beim Verdunsten der Lösung bei nicht erhöhter Temperatur scheidet es sich in seideglänzenden sternförmig gruppirten Nadeln ab, welche über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet 3 Aeq. Krystallwasser enthalten, an der Luft in eine weisse, cohärente Masse übergehen, bei 125° ihr Krystallwasser verlieren und über 160° erhitzt, die Erscheinung des Aufblähens in besonderem Grade zeigen.

Mit Silberlösung gaben die löslichen Salze der Oxonsäure einen in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslichen Niederschlag, der sich beim Erwärmen durch partielle Reduction des Silbers schwärzt. Aus der heissen Lösung scheidet sich das Silbersalz beim Erkalten in schönen glänzenden Krystallen ab. Ueber die sonstigen Verbindungen und Derivate der Säure wird Verf. später berichten.

(Ich hatte die Absicht, durch Einwirkung von Natriumamalgam die Oxalsäure in Glycolsäure zurückzuführen, hatte auch schon eine Säure erhalten, stand aber von der Fortsetzung weiterer Versuche ab, als Löwig seine Untersuchung über die Producte der Einwirkung des Natriumamalgams auf Oxaläther[1]) veröffentlichte. Aus den vorstehenden Versuchen von Schulze scheint hervorzugehen, dass man aus der Oxalsäure eine Säure erhält, welche die Zusammensetzung der Glycolsäure besitzt und sich vielleicht bei näherer Untersuchung als wirkliche Glycolsäure erweist. E.)

Prof. Dr. J. U. Lerch. Ueber Kohlenoxydkalium und die aus demselben darstellbaren Säuren [2]).

Wien. Acad. Ber. XLV, 721.

Verf. spricht die Ansicht aus, dass die rasche Zersetzbarkeit des Kohlenoxydkaliums selbst, sowie seiner Umsetzungsproducte der

1) Diese Zeitschrift IV, 677.

2) *Literatur.* L. Gmelin, Pogg. Ann. IV, 37 und Ann. Chem. Pharm. XXXVII, 58.
Liebig, Ann. Chem. Pharm. XI, 182.
Heller, J. pr. Chem. XII, 230 und Ann. Chem. Pharm. XXIV, 1 und XXXIV, 232.
A. Werner, J. pr. Chem. XIII, 404.
Brodie, Ann. Chem. Pharm. CXIII, 358.
Will, Ann. Chem. Pharm. CXVIII, 177.

Grund sein dürfte für die verschiedenen, theilweise geradezu widersprechenden Resultate, welche die verschiedenen Chemiker bei ihren Arbeiten über diesen Gegenstand erhalten haben. Verf. hatte Gelegenheit, sich die bei der Bereitung des Kaliums sich bildende schwarze Masse in etwas grösserer Menge zu verschaffen und begann eine Untersuchung derselben schon im Jahre 1847. Seitdem wurde die Arbeit häufig, oft Jahre lang unterbrochen und wieder aufgenommen, je nachdem das Material zu Gebote stand. Obgleich sie nun lange nicht beendet und kaum zur Publication reif, so geben ihm doch die Arbeiten von Brodie und von Will Veranlassung, die bis jetzt gewonnenen Resultate zu veröffentlichen, zumal da er des schwer zugänglichen Materials wegen nicht so bald in die Lage kommen dürfte, die Untersuchung weiter zu führen und zu vollenden.

Verf. hat aus der schwarzen Masse von der Kaliumbereitung ausser Oxalsäure und Krokonsäure drei Reihen von Säuren abzuscheiden vermocht, welche untereinander und mit der Mutter-Substanz, dem Kohlenoxydkalium, in genetischem Zusammenhange stehen.

Die sogenannte schwarze Masse erscheint je nach dem Grade ihrer Umsetzung entweder grau, schwarz, grün, roth oder endlich gelb gefärbt. Mit dem Eintritt der gelben Farbe hat die durch Oxydation bedingte Umsetzung ihr Ende erreicht. In diesem Stadium lässt sich nur Krokonsäure und Oxalsäure darstellen.

Aus der vollkommen intacten grau oder schwarz gefärbten Masse, also dem reinen Kohlenoxydkalium, dessen Zusammensetzung nach Brodie's Versuchen $= C_n \Theta_n K_n$ ist und nach dem Verf. $C_{10}\Theta_{10}K_{10}$ angenommen werden kann, hat er durch Salzsäure eine in weissen Nadeln krystallisirende Säure abgeschieden, deren Zusammensetzung er durch $C_{10}\Theta_{10}H_{10}$ analog der Kaliumverbindung ausdrückt und ihr den Namen *Trihydrocarboxylsäure* beilegt. Als Ausdruck ihres chemischen Verhaltens bezeichnet er sie durch die Formel $\left.\begin{matrix}H_6C_{10}\Theta_6\\ H_4\end{matrix}\right\}\Theta_4$ [1]).

1) Verf. bezeichnet Wasserstoff im Radical mit H und meint damit 2 Atome oder 1 Molekül. Er will damit ausdrücken, dass bei den verschiedenen Umwandlungen der Substanzen aus dem Kohlenoxydkalium immer 2

Aus einer Masse, welche vor ihrer Verarbeitung auf Säuren mit Alkohol behandelt worden, also nicht mehr intact, jedoch noch vollkommen schwarz war, erhielt Verf. eine andere in schwarzen Nadeln krystallisirende Säure von der Zusammensetzung $C_5O_5H_4$ oder $C_{10}O_{10}H_8$. Er nennt sie *Bihydrocarboxylsäure* und giebt ihr die Reactionsformel

$$\left.\begin{matrix}H_4C_{10}O_6\\H_4\end{matrix}\right\}O_4.$$

War jedoch die Masse vor oder nach der Behandlung mit Weingeist in Berührung mit der Luft etwas verändert worden, dann krystallisiren nach der Zersetzung mit Salzsäure mehr oder weniger dunkle, granatrothe, fast schwarze Nadeln einer Säure von der Zusammensetzung $C_{10}O_{10}H_6$, typisch $\left.\begin{matrix}H_2C_{10}O_6\\H_4\end{matrix}\right\}O_4$, die der Verf. *Hydrocarboxylsäure* nannte.

Und ist endlich die Masse durch Einwirkung der Luft ganz roth geworden, dann lässt sich keine der oben genannten Säuren mehr abscheiden. Das Kalisalz, aus welchem die rothe Masse besteht, hat eine Zusammensetzung, welcher eine Säure entspricht von der Zusammensetzung $C_{10}O_{10}H_4$ $\left(\left.\begin{matrix}C_{10}O_6\\H_4\end{matrix}\right\}O_4\right)$. Verf nennt sie *Carboxylsäure*, er konnte sie bis jetzt nicht in freiem Zustande darstellen, aber die beiden gewonnenen Kalisalze $C_{10}O_{10}K_4$ und $C_{10}O_{10}HK_3$ führten zu der angenommenen Formel.

Sucht man die Säure aus einem dieser Salze abzuscheiden, so erhält man eine in langen farblosen Prismen schön krystallisirende Säure, die *Rhodizonsäure*, welche durch Aufnahme von Wasser aus der Säure der beiden Kalisalze nach folgender Gleichung gebildet wird.

$$C_{10}O_{10}H_4 + 2H_2O = 2(C_5O_6H_4).$$

---

oder n. 2 Wasserstoff austreten. Da diese Bezeichnungsweise zu Irrthümern führen kann, so haben wir es vorgezogen, trotzdem dass der Verf. auf die in einer Verbindung enthaltene Anzahl H seine Nomenclatur gegründet hat, die gewöhnliche Bezeichnungsweise beizubehalten. D. Red.

Verf. drückt in folgendem Schema die Umwandlungen aus, welche das Kohlenoxydkalium unter dem Einfluss des Sauerstoffs erleidet.

$$C_{10}O_{10}K_{10} + O^{1)} = C_{10}O_{10}K_8 + K_2O$$
$$C_{10}O_{10}K_8 + O = C_{10}O_{10}K_6 + K_2O$$
$$C_{10}O_{10}K_6 + O = C_{10}O_{10}K_4 + K_2O.$$

Mit dem carboxylsauren Kali scheint dem Verf. die directe Oxydation aufzuhören, aber nicht eine weitere Veränderung der Kaliumverbindung. Es treten nun Spaltungen des Moleküls, ohne oder unter Aufnahme von Wasser ein.

So spaltet sich z. B. das Carboxylsäurekali in zwei Moleküle krokonsaures Kali:

$$C_{10}O_{10}K_4 = 2C_5O_5K_2$$

oder es bildet sich wie oben schon gezeigt unter Aufnahme von Wasser Rodizonsäure. Als Endproducte der Umwandlung des Kohlenoxydkaliums lassen sich daher krokonsaures oder rhodizonsaures Kali betrachten.

I. Trihydrocarboxylsäure.

Darstellung. Wird frische schwarze kaliumfreie Masse bei Abschluss der Luft durch ein Filter und durch Pressen schnell von Steinöl befreit und dann in Weingeist, der mit hinreichend Salzsäure versetzt ist eingetragen, so scheiden sich unter Kohlensäureentwicklung Krystalle von Chlorkalium ab und es bildet sich eine fast farblose Flüssigkeit, aus der beim Verdunsten unter Luftabschluss lange ungefärbte seideglänzende Nadeln herausfallen. Die erste Krystallisation besteht aus reiner Trihydrocarboxylsäure und braucht nur mit etwas kaltem Weingeist gewaschen zu werden; die späteren Krystallisationen enthalten schon mehr oder weniger Bihydrocarboxylsäure beigemengt.

1) Da sich das Kohlenoxydkalium nicht an trockner, sondern nur an feuchter Luft in die verschiedenen Producte umwandelt, so wäre wohl richtiger gewesen statt O allein $H_2O + O$ als einwirkende Substanzen anzunehmen und als ausgeschiedenes Product nicht Kaliumoxyd, sondern Kalihydrat. — D. Red.

Bequemer ist die Darstellung aus der Bihydrocarboxylsäure mit Hülfe eines Reductionsmittels, Zink und Schwefelsäure, Jodwasserstoff, am besten Schwefelwasserstoff.

Unreine Bihydrocarboxylsäure (siehe unten) wird in Alkohol gelöst und in einer gut verschliessbaren Flasche mit Schwefelwasserstoff behandelt. Die dunkel päonienrothe Lösung wird immer heller, zuletzt farblos oder schwach gelblich. Während der Einwirkung scheiden sich weisse seideglänzende Nadeln ab, unter denen Schwefelkrystalle zu erkennen sind.

Die Reaction ist beendet, wenn die Flüssigkeit nicht weiter entfärbt wird. Man verschliesst dann die Flasche und lässt sie in der Kälte stehen, bis der grösste Theil der noch gelösten Säure herauskrystallisirt ist. Die auf einem Filter gesammelten Krystalle werden mit kaltem Weingeist gewaschen, dann in möglichst wenig heissem Wasser, dem etwas Schwefelwasserstoffwasser zugesetzt ist, gelöst und unmittelbar in eine verschliessbare, mit Schwefelwasserstoffgas gefüllte Flasche filtrirt und durch Abkühlen krystallisiren lassen. Die erhaltenen Krystalle werden mit Weingeist gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Trotz aller Vorsichtsmassregeln erhält man doch nur einen Theil der Säure in reinem Zustande.

Eigenschaften. Sie bildet weisse seideglänzende Nadeln, die im trocknen Zustande an der Luft nur wenig verändert werden. Bei längerer Aufbewahrung nimmt sie nach einiger Zeit eine hellschiefergraue, später eine schwarze Farbe an. Feuchte Krystalle werden an der Luft schnell schwarz und vollends in Bihydrocarboxylsäure verwandelt. Dieselbe Veränderung tritt ein beim Erhitzen auf 100°. Bei Einwirkung von Ammoniak in der Luft tritt zugleich eine rothe Färbung ein durch Bildung von Ammoniaksalz. In Wasser ist die Säure viel löslicher als in Alkohol, die Lösungen sind farblos, die wässrige reagirt sauer. Beim Stehen an der Luft nimmt sie bald eine rauchgraue, später röthliche Farbe an, nach kurzer Zeit schiessen schwarze Krystalle der Bihydrocarboxylsäure an. In gleicher Weise wie der Sauerstoff der Luft wirken Chlor, Salpetersäure u. s. w. auf die wässrige Lösung ein. Wird die trockne Säure mit Salpetersäure übergossen, so entsteht

unter Stickoxydgasentwicklung eine farblose Flüssigkeit, aus der harte Prismen einer andern Substanz, der *Oxycarboxylsäure* (s. unten) anschiessen. Salzsäure scheint nicht auf die Säure einzuwirken, sie befördert nur ihre Löslichkeit in Wasser.

Analyse.	Kohlenstoff.		Wasserstoff.	
	I	II	I	II
gefunden	41,03	41,33	3,42	3,78
berechnet	41,38		3,45	

für die Formel $C_2H_2O_2$ oder $C_{10}H_{10}O_{10}$.

Da aus der Trihydrocarboxylsäure durch Austreten von 2 At. Wasserstoff die Bihydrocarboxylsäure, aus dieser wieder durch Austreten von H_2 die Hydrocarboxylsäure und weiter aus dieser durch Austreten von H_2 die Carboxylsäure entsteht, so hält sich Verf. zu der Annahme berechtigt, dass die Molekularformel der Trihydrocarboxylsäure = $C_{10}H_{10}O_{10}$ ist. Aus dem ganzen Verhalten dieser Säure geht ferner hervor, dass 6 At. Wasserstoff in ihr eine andere Function haben, als die 4 übrigen; sie sind, dem gewöhnlichen Sprachgebrauche zu folgen, in dem Radical der Säure enthalten. Wenn diese Annahme, wie kaum zu bezweifeln, gerechtfertigt ist, so folgt daraus ferner, dass 6 At. Kalium in dem Kohlenoxydkalium dieselbe Function haben, wie die 6 At. Wasserstoff in der Säure. Verf. spricht sich darüber in folgender Weise aus: „Drückt man die Zusammensetzung der schwarzen Masse $C_{10}O_{10}K_{10}$ ähnlich wie bei der Säure, typisch durch

$$\left.\begin{matrix} K_6C_{10}O_6 \\ K_4 \end{matrix}\right\} O_4$$

aus, so lassen sich die auffallenden Eigenschaften derselben genügend erklären. Ein Theil des Metalls, nämlich die 6 At. Kalium, welche durch Oxydation aus der Verbindung so leicht austreten, würden sich gleichfalls, wie die 6 At. Wasserstoff der Trihydrocarboxylsäure im Radical befinden und wir hätten in diesem Fall ein Beispiel von einem metallhaltigen Säureradical, indem das Metall die Stelle des Wasserstoffs vertritt. Diesem entspräche eine kaliumhaltige Säure, Kaliumcarboxylsäure; die schwarze Masse wäre dann das Kalisalz dieser Säure und müsste logisch statt Kohlenoxydkalium durch Kaliumcarboxylkalium (Kaliumcarboxylsaures Kali) bezeichnet werden.“

Verf. macht noch darauf aufmerksam, dass von den dem Radicale angehörenden 6 At. Wasserstoff der Trihydrocarboxylsäure 2 At. viel leichter beweglich sind als die 4 übrigen und dass dieselbe Eigenschaft auch 2 At. Kalium in der schwarzen Masse an sich tragen. Sie verhalten sich wie freies Kalium, indem sie das Wasser unter Wasserstoffentwicklung zersetzen und zu den vorkommenden Explosionen Veranlassung geben. Sind diese 2 At. Kalium aus der Verbindung ausgetreten, so löst sich der Rest ohne jede Gasentwicklung in Wasser auf.

Salze der Trihydrocarboxylsäure können nur bei völligem Abschluss der Luft dargestellt werden. Ehe Verf. die Veränderlichkeit der Salze kannte, versuchte er auf gewöhnlichem Wege zum Zwecke der Analyse einige darzustellen. Mit Alkalien erhielt er in Wasser lösliche, mit den anderen Metallen schwer oder unlösliche Verbindungen, die sich entweder sogleich oder in kurzer Zeit schwarz oder roth färben und dann keine Verbindungen der Trihydrocarboxylsäure mehr sind. Später stand ihm nicht mehr genug Material zu Gebote, um die Salze, vor der Einwirkung der Luft geschützt, in reinem Zustande darzustellen.

Um zu ermitteln, wie viele Atome Wasserstoff in der Trihydrocarboxylsäure durch Metalle vertretbar sind, hat Verf. versucht, das Kalisalz in einer Wasserstoffatmosphäre darzustellen. Es gelang ihm jedoch nicht, dasselbe in unverändertem Zustande auf die Wage zu bringen. Oberflächlich zeigte es einen leichten Stich in's Rothe, im Innern war es schon schwarz. Er erhielt bei der Analyse 37,48 % Kalium, welche Menge einer Verbindung entspricht, in der auf $C_{10}\Theta_{10}$ nur K_4 enthalten sein können. Das Salz $C_{10}K_4H_6\Theta_{10}$ verlangt 35,41 % Kalium. Eine weitere Begründung für die Richtigkeit der Annahme, dass in der Trihydrocarboxylsäure nur 4 At. Wasserstoff durch Metall vertreten werden können, glaubt der Verf. in der Reaction des Schwefelwasserstoffs auf carboxylsaures Kali ($C_{10}K_4\Theta_{10}$) zu finden. Wird nämlich die gesättigte dunkelrothgelbe Lösung dieses Salzes mit Schwefelwasserstoff behandelt, so entfärbt sie sich nach und nach vollständig und setzt man dann zu der Flüssigkeit Aetheralkohol, so löst sich der ausgeschiedene Schwefel auf, und in kurzer Zeit setzen sich Krystalle

des trihydrocarboxylsauren Kali's ab, die, sowie die darüber stehende farblose Flüssigkeit an der Luft alsbald ihre ursprüngliche dunkelrothgelbe Farbe annehmen. Verf. sagt nun: „das trihydrocarboxylsaure Kali entstand bei dieser Reaction ohne Zutreten von Kalium einfach durch Aufnahme von Wasserstoff aus dem Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel und seine Zusammensetzung kann daher keine andere sein als:

$$\left.\begin{matrix} H_6C_{10}\Theta_6 \\ K_4 \end{matrix}\right\}\Theta_4.“$$

Verf. führt noch an, dass das Silbersalz sogleich reducirt wird, dass die Säure mit Eisenchlorid anfänglich eine rothbraune Fällung erzeugt, die sich aber wieder auflöst, indem sich die Flüssigkeit dunkelblau färbt. Beim Erwärmen verschwindet die blaue Farbe und die Flüssigkeit bleibt nur schwach gelblich; beim Stehen wird sie wieder dunkelblau und bei neuerlichem Erwärmen farblos.

II. Bihydrocarboxylsäure.

Darstellung. Die noch schwarze Masse von der Kaliumbereitung wurde in ein hohes Cylinderglas gebracht und noch mit soviel Steinöl übergossen, dass dies eine etwa 2 Finger hohe Schicht über derselben bildete. Nun wurde nach und nach concentrirte Essig- oder Salzsäure in kleinen Mengen zugesetzt, bis die Gasentwicklung aufhörte und eben eine saure Reaction eintrat. Während der Operation wurde die Masse von Zeit zu Zeit mit einem Glasstabe umgerührt, im Uebrigen aber der Cylinder mit einer Porzellanschale lose bedeckt gehalten. Nach Beendigung der Reaction erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei; die Oelschicht wird abgenommen, die Salzmasse mit starkem Weingeist ausgewaschen und dann mit salzsäurehaltigem Weingeist ausgekocht. Man erhält so eine kirschrothe Lösung, aus der beim Verdunsten des Alkohols die Bihydrocarboxylsäure in schwarzen Krystallen herausfällt. Aus der Mutterlauge lässt sich wenig mehr gewinnen. Zur Reinigung der Säure wurde sie in Weingeist gelöst und die Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden auf einem Filter mit Weingeist gewaschen, dann mit heissem

Wasser übergossen und das Filtrat zur Krystallisation hingestellt oder bei gelinder Wärme verdunstet. Dabei nimmt die ungefärbte wässrige Lösung der Trihydrocarboxylsäure durch Einwirkung der Luft eine röthliche Farbe an und in kurzer Zeit krystallisiren schwarze Nadeln von chemisch reiner Bihydrocarboxylsäure aus, die mit Wasser gewaschen und in einem ammoniakfreien Raum getrocknet werden.

Eigenschaften. Sie krystallisirt in rein schwarzen, metallisch glänzenden, hemiorthotypen Krystallen, welche eine grosse Neigung zur Zwillingsbildung haben. Es sind entweder lange Nadeln, welche häufig büschelförmig zusammenhängen, oder dünne vier-, auch sechsseitige Prismen, die mitunter mehrere Linien lang sind und mit blossem Auge bestimmt werden können. Gepulvert ist die Säure grau, der Eisenfeile nicht unähnlich. Unter dem Mikroskop erscheinen die dünneren Krystalle vollkommen durchsichtig, holzgelb bis bräunlich und in gewissen Richtungen violett und pistaziengrün. In Aether ist die Säure schwer löslich, in Alkohol und Weingeist, namentlich in heissem, löst sie sich leicht zu einer rothen bis dunkelpäonienfarbenen Flüssigkeit. Verdünnte Lösungen zeigen schwachen Dichroismus, bei durchfallendem Lichte roth, bei reflectirtem schwach violett bis blau. In Wasser ist die Säure schwieriger löslich als in Alkohol; bei längerem Stehen an der Luft wird die dunkelkirschrothe Lösung nach und nach entfärbt, auch beim Abdampfen verändert sie sich unter Braunfärbung. Die Lösungen reagiren sauer, Geschmack schwach zusammenziehend sauer, sie färben den Speichel rothgelb und die Haut braun wie Jod.

Die trockne Säure ist luftbeständig und verändert sich, vor Ammoniak geschützt, selbst nach Jahren nicht; eben so wenig bei 100°. Auf dem Platinblech erhitzt, ändert sie die Farbe, erweicht und verbrennt dann ohne Rückstand. Im Röhrchen erwärmt, bildet sich ein geringer Wasserbeschlag, und oberhalb der Krystalle erscheint ein violetter Dampf, der sich als krystallinisches Sublimat der unveränderten Säure ansetzt. Bei weiterem Erhitzen schmilzt sie theilweise und bedeckt das Rohr mit einem glänzenden Kohlenspiegel. Der grössere Theil der Kohle bleibt in der Form der Krystalle zurück. Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure scheinen

ohne Einwirkung zu sein; Reductionsmittel bilden Trihydrocarboxylsäure, Oxydationsmittel Oxycarboxylsäure.

Analyse.	gefunden				berechnet
	I	II	III	IV	
Kohlenstoff	41,56	41,78	41,14	41,88	41,66
Wasserstoff	2,97	2,75	2,69	2,99	2,78

Salze der Bihydrocarboxylsäure.

Bei Versuchen auf gewöhnliche Weise unter Luftzutritt Salze der Bihydrocarboxylsäure darzustellen, überzeugte sich Verf., dass nicht diese, sondern Salze anderer Säuren gebildet werden, indem eine ähnliche Zersetzung und aus gleichem Grunde wie bei der Trihydrocarboxylsäure stattfindet.

Mit den Alkalien bilden sich schwarze oder roth gefärbte Verbindungen, die in Wasser löslich sind und krystallisiren. Mit den Salzen der schweren Metalle erzeugt die Bihydrocarboxylsäure rothe, violette oder blaue, mitunter prachtvoll gefärbte, in Wasser unlösliche Niederschläge. Mit salpetersaurem Silber entstehen blaue oder violette Niederschläge, die aber in kürzester Zeit reducirt werden.

Kalisalz. Das eigentliche bihydrocarboxylsaure Kali entsteht als ein Niederschlag von reinschwarzer Farbe, wenn eine weingeistige Lösung der Säure in einen Ueberschuss einer gleichfalls weingeistigen Kalilösung eingegossen wird. Unter dem Mikroskop dunkelblauschwarz gefärbte Nadeln darstellend. Es wird von der Luft schnell zersetzt. In Wasser ist es leicht löslich.

Es wurde zum Zwecke der Analyse in einer Wasserstoffatmosphäre gefällt, gewaschen und getrocknet, aber trotzdem war das gewogene Salz an der Oberfläche verändert, es hatte einen Stich ins Rothe angenommen. Verf. musste sich damit begnügen, nur den Kaliumgehalt zu bestimmen.

gefunden 36,44 Proc. Kalium,
berechnet 35,57 „ „
für die Formel $C_{10}H_4O_{10}K_4$.

Zersetzungsproducte des Kalisalzes. Wenn man das bihydrocarboxylsaure Kali in dünnen Schichten der Luft aussetzt, so röthet es sich fast augenblicklich, es lässt sich also nicht unverändert auswaschen, selbst wenn man Sorge trägt, dass es beständig

von Waschalkohol bedeckt bleibt. Wird das Waschen dann so lange fortgesetzt, bis der ablaufende Alkohol nicht mehr alkalisch reagirt, so ist das schwarze Salz vollständig in ein rothes krystallinisches Pulver verwandelt.

Die Analyse des rothen Salzes ergab einen Gehalt von 36,55 Kalium. Verf. ist der Ansicht, dass dieses *rothe* Salz die Kaliumverbindung einer Säure ist, welche 4 Atome Wasserstoff weniger enthält, wie die Bihydrocarboxylsäure. Dem Kalisalz käme also die Formel:

$$C_{10}O_{10}K_4$$

zu und es wäre demnach neutrales *carboxylsaures* Kali.

Löst man das bihydrocarboxylsaure Salz in kochendem Wasser auf und kühlt die rothgelbe Lösung rasch ab, so scheidet sich aus derselben ein aus kleinen, glänzenden blaugrünen Krystallen bestehendes prachtvoll grün blau schillerndes Krystallhäutchen ab. Mit wenig kaltem Wasser abgewaschen wird das Salz rein und stellt ein blaugrün glänzendes Krystallmehl dar, das mit bewaffnetem Auge betrachtet, aus durchsichtigen kermesrothen sechsseitigen schief-rhombischen Prismen besteht, welche das Licht grünblau und violett reflectiren.

In Wasser ist dieses *grüne* Salz weniger leicht löslich als das *rothe* Salz. Die ebenfalls rothgelbe Lösung lässt sich nicht ohne Zersetzung abdampfen, sie reagirt neutral.

Dasselbe Salz konnte Verf. auch aus der ursprünglichen schwarzen Masse durch Kochen mit Wasser und rasches Abkühlen der Lösung darstellen.

Die Analyse des grünen Salzes aus dem bihydrocarboxylsauren Kali (a) und des aus der ursprünglichen schwarzen Masse (b) gab folgende Resultate:

	Kohlenstoff.		Wasserstoff.		Kalium.	
	a.	b.	a.	b.	a.	b.
gefunden	29,28	29,50	0,34	0,38	30,60	30,85
berechnet	30,10		0,25		29,51	

für die Formel $C_{10}HK_3O_{10}$.

Die Verbindung wäre daher ein saures Salz der Carboxylsäure.

Die Entstehung dieses Salzes aus bihydrocarboxylaurem Kali versinnlicht Verf. durch folgende Gleichung:

$$C_{10}H_4K_4O_{10} + O_2 = C_{10}HK_3O_{10} + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O + H_2O$$

und er bemerkt noch, dass sich das rothe neutrale carboxylsaure Kali beim Umkrystallisiren ebenfalls in das grüne saure nach folgender Gleichung umsetzt:

$$C_{10}K_4O_{10} + H_2O = C_{10}K_3HO_{10} + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O$$

Verf. hat ferner noch ein *anderes rothes* Salz dargestellt, welches aber als ein saures Salz der *Hydrocarboxylsäure* ($C_{10}H_6O_{10}$) angesehen werden muss. Er erhielt dasselbe, als er eine alkoholische Lösung der Bihydrocarboxylsäure tropfenweise mit Aetzkalilauge versetzte, so dass die Säure in grossem Ueberschuss blieb, als einen kirschrothen fein vertheilten Niederschlag, der unter dem Mikroskop krystallinisch erschien. In trocknem Zustande ist dieses Salz roth und wird beim Reiben käfergrün glänzend, im Wasser löst es sich schwer zu einer neutral reagirenden Flüssigkeit.

Analyse.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Kalium.
gefunden	34,75	1,36	20,71
berechnet	33,11	1,10	21,64

für die Formel $C_{10}H_4K_2O_{10}$.

Die verschiedenen hier angeführten Salze zersetzen sich alle, wenn ihre Lösungen an der Luft stehen, in *krokonsaures* Kali, eine *braune Substanz* und *oxalsaures* Kali. Die beiden letzteren sind nach des Verf. Ansicht Producte eines neben dem Process der Bildung des krokonsauren Kalis herlaufenden Zersetzungsvorganges.

Das grüne saure carboxylsaure Kali liefert ausserdem noch, wenn man es mit einer gewissen Menge Wasser übergiesst, *rhodizonsaures* Kali als schwer lösliches kermesrothes Pulver.

Bleisalze, resp. deren Zersetzungsproducte. Versetzt man die weingeistige Lösung der Bihydrocarboxylsäure mit Bleizucker im Ueberschuss, so entsteht ein blauer Niederschlag. Bleibt dagegen die Säure im Ueberschuss, so bildet sich eine dunkelrothe Fällung die beim Waschen violett und beim Trocknen endlich auch blau wird. Beide Salze sind in Wasser unlöslich.

Die Analyse des ersteren führte zu der Formel

$$C_{10}H_3Pb_7O_{13},$$

die des letzteren zu der Formel

$$C_{10}H_4Pb_6O_{13}.$$

Verf. betrachtet beide als *rhodizonsaure* Salze, das letztere als das neutrale Salz:

$$\left.\begin{matrix}C_5HO_3\\Pb_3\end{matrix}\right\}O_3 + H_2O$$

das erstere als ein basisches von der Zusammensetzung:

$$\left.\begin{matrix}C_5HO_3\\Pb_3\end{matrix}\right\}O_3 + \left.\begin{matrix}H\\Pb\end{matrix}\right\}O.$$

Barytsalze. Das Barytsalz der Bihydrocarboxylsäure ist wie das Kalisalz schwarz, es kann nur bei Luftabschluss dargestellt werden, weil es sich noch rascher wie das Kalisalz durch die Einwirkung der Luft in krokonsaures Salz umwandelt.

Die Barytsalze, welche Verf. aus der Bihydrocarboxylsäure erhalten und untersucht hat, sind wie die Bleisalze Rhodizonsäureverbindungen.

In einer mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Bihydrocarboxylsäure entsteht gleich anfangs ein *dunkelrother* Niederschlag, dessen Analyse zu der Formel

$$C_5H_4Ba_2O_7\left(\left.\begin{matrix}C_5HO_3\\H\\Ba_2\end{matrix}\right\}O_3 + H_2O\right)$$

führten.

Setzt man zu der Lösung der Säure nur Chlorbaryum, so erhält man ein prachtvoll carminrothes Präcipitat; dasselbe kann aus dem vorigen Salz durch Behandeln mit Salzsäure dargestellt werden. Es zeigte sich bei der Analyse zusammengesetzt:

$$C_5H_6Ba_3ClO_8\left(\left.\begin{matrix}C_5HO_3\\H\\Ba_2\end{matrix}\right\}O_3+BaCl+2H_2O\right)$$

(Fortsetzung folgt.)

Aus den Verhandlungen des naturhistorisch-medizinischen Vereins zu Heidelberg. (Band II.)

Carius. **Ueber eine neue Klasse organischer Sulfosäuren und deren Oxydationsproducte.**

Am 16. Mai 1862.

Die Producte der Einwirkung von Schwefelsäurehydrat oder Anhydrid auf organische Verbindungen lassen sich in zwei Abtheilungen bringen, je nach dem sie sich in ihrem Verhalten mehr als Derivate von Alkoholen oder mehr als solche von organischen Säuren darstellen. Die erste Abtheilung ist die besser untersuchte, und es schliessen sich daran für die Gruppe der Fettkörper noch die durch Oxydation der Sulfoalkohole entstehenden organischen Säuren an. Sie lassen sich repräsentiren durch folgende Beispiele:

Schwefelsäuren	Schweflige Säuren
$O_2\begin{cases}SO_2\\C_2H_5H\end{cases}$	$O_2\begin{cases}SO\\C_2H_5,H\end{cases}$
Aethylschwefelsäure	Aethylschweflige Säure
$O_3\begin{cases}SO_2\\C_2H_4H_2,\end{cases}$	$O_4\begin{cases}(SO)_2\\C_2H_4H_2\end{cases}$
Aethylenschwefelsäure	Disulfaetholsäure.

Die schwefligen Säuren unterscheiden sich sehr charakteristisch durch ihre viel grössere Beständigkeit von den Schwefelsäuren, und entstehen ohne Ausnahme durch Oxydation von Sulfoalkoholen, zum Theil auch aus Kohlenwasserstoffen durch Behandlung mit Schwefelsäure, oder wie die Isäthionsäure durch Behandlung einsäuriger Alkohole mit Schwefelsäureanhydrid und noch in anderer Weise.

Die zweite Abtheilung, den organischen Säuren sich anschliessend, ist weniger ausführlich untersucht. Eine Reihe derselben kennt man genauer, nämlich die von den einbasischen Säuren Essigsäure, Benzoesäure und deren Homologen sich ableitenden:

$$O_3\left\{\begin{array}{l}SO\\C_2H_2O\\H_2\end{array}\right. \qquad\qquad O_3\left\{\begin{array}{l}SO\\C_7H_4O\\H_2\end{array}\right.$$

Schwefelessigsäure Schwefelbenzoesäure.

Ausserdem nenne ich hier nur noch die Schwefelsalicylsäure und die Schwefelbernsteinsäure.

Alle diese Säuren sind bis jetzt allein durch Einwirkung von Schwefelsäure auf die organischen Säuren oder deren Anhydride oder Amide erhalten worden, die der Name der Producte andeutet. Alle zeichnen sich wie die schwefligen Säuren der ersten Abtheilung durch ausserordentliche Beständigkeit aus, und schliessen sich diesen darin an. Alle enthalten noch dieselbe Wasserstoffmenge wie die ursprüngliche organische Säure, während ihre Basicität um eine Einheit grösser ist, also das organische Radical derselben die Zusammensetzung hat, wie das der in der heterologen Reihe nächsten Säure:

$$O\left\{\begin{array}{l}C_2H_3O = \text{Acetoxyl}\\H\end{array}\right. \qquad O_3\left\{\begin{array}{l}SO\\C_2H_2O\ \text{Glycoxyl}\\H_2\end{array}\right.$$

Essigsäure. Schwefelessigsäure.

Allen diesen Beziehungen nach hielt ich wahrscheinlich, dass diese Säuren in ähnlicher Weise von einer organischen schwefelhaltigen Säure abstammen, wie die äthylschweflige Säure von dem Aethylmercaptan. Dann müsste jede solche Säure von einer Sulfosäure abstammen, deren Basicität der ihrigen gleich, also um 1 höher ist, als die der Säure, aus der sie auch durch Behandlung mit Schwefelsäure erhalten werden kann; so würden die noch unbekannten Sulfosäuren der ersten Columne durch Aufnahme von 3 At. O die folgenden Säuren geben:

$$\begin{array}{l}O\\S\end{array}\left\{\begin{array}{l}C_2H_2O''\\H_2\end{array}\right. + O_3 = O_3\left\{\begin{array}{l}SO\\C_2H_2O\\H_2\end{array}\right.$$

Monosulfoglycolsäure Schwefelessigsäure.

$$\begin{array}{l}O\\S\end{array}\left\{\begin{array}{l}C_7H_4O''\\H_2\end{array}\right. + O_3 = O_3\left\{\begin{array}{l}SO\\C_7H_4O''\\H_2\end{array}\right.$$

Monosulfosalicylsäure Schwefelbenzoesäure.

$$\left.\begin{matrix}O\\S\end{matrix}\right\}\begin{matrix}C_7H_4O_2''\\H_2\end{matrix} + O_3 = O_3\left\{\begin{matrix}SO\\C_7H_4O_2\\H_2\end{matrix}\right.$$

Schwefelsalicylsäure.

$$\left.\begin{matrix}O\\S\end{matrix}\right\}\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H_3\end{matrix} + O_3 = O_4\left\{\begin{matrix}SO\\C_4H_3O_2\\H_3\end{matrix}\right.$$

Monosulfoäpfelsäure. Schwefelbernsteinsäure.

Während ich mit den gleich zu beschreibenden Versuchen beschäftigt war, fand Vogt, dass das Chlorid der Schwefelessigsäure durch Wasserstoff im Entstehungsmoment in Thiacetsäure übergeführt wird; daraus würde hervorgehen, dass die Thiacetsäure durch Oxydation unter Aufnahme von 4 At. O ebenso Schwefelessigsäure lieferte, wie die Monosulfoglycolsäure unter Aufnahme von 3 At. Mein Assistent, Herr Dr. Diehl, ist mit der Untersuchung hierüber beschäftigt.

Obige Annahme, dass jede der Schwefelsäuren durch Aufnahme von 3 At. O auf jedes Schwefelatom einer Sulfosäure entstände, stützt sich auf die Thatsache, dass jedes Sulfhydrat eines Alkoholradicales in der That diese Reaction zeigt, und dabei eine Säure von der gleichen Basicität bildet. Meine Untersuchungen über diesen Gegenstand sind nahezu beendigt, und ich werde demnächst darüber weitere Mittheilungen machen.

Die Versuche zur Prüfung der mitgetheilten Theorie über die Constitution jener organischen Schwefelsäuren habe ich mit Untersuchung der Schwefelessigsäure begonnen, und dieselbe für diesen Fall vollkommen bestätigt gefunden. Monosulfoglycolsäure, $\left.\begin{matrix}O\\S\end{matrix}\right\}\begin{matrix}C_2H_2O\\H_2\end{matrix}$, erhält man sehr leicht durch anhaltende Digestion bei 110—120° von monochloressigsaurem Kali mit concentrirter wässriger Lösung von Kaliumsulfhydrat. Die Zersetzung erfolgt nach den folgenden Gleichungen:

$$1.\ O\left\{\begin{matrix}C_2H_2ClO\\K\end{matrix}\right. = ClK + O,C_2H_2O,$$

$$2.\ O,C_2H_2O + S\left\{\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}O\\S\end{matrix}\right\}\begin{matrix}C_2H_2O\\HK\end{matrix}$$

Aus der erhaltenen Lösung fällt man durch Chlorbaryum und Ammoniak das Barytsalz der neuen Säure, welches mit Ammoniakflüssigkeit gewaschen völlig rein ist, und zur Darstellung des Blei- und Silbersalzes, wie auch des Aethers, $\begin{matrix} O \\ S \end{matrix}\Big\{\begin{matrix} C_2H_2O \\ C_2H_5,H \end{matrix}$, verwandt wurde. Das Blei- und Silbersalz sind sehr schwer in Wasser lösliche pulverige Niederschläge, das Baryumsalz ist in reinem Wasser leicht löslich und scheidet sich beim Verdunsten der Lösung amorph ab, aus heisser Ammoniakflüssigkeit, in der es in der Kälte ganz unlöslich ist, erhält man es in mikroskopischen Krystallen. Der Aether entsteht schon durch Erhitzen im Wasserbade der freien Säure mit absolutem Alkohol, noch rascher nach Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure, und ist eine ölige, schwach riechende Flüssigkeit.

Die freie Monosulfoglycolsäure erhält man aus dem Bleisalz durch Zerlegung mit Schwefelwasserstoff, wo sie nach dem Verdampfen der wässrigen Lösung als ein farbloser bei 100° unveränderlicher zäher Syrup zurückbleibt.

Zur Darstellung der Schwefelessigsäure wurde die Monosulfoglycolsäure mit einer solchen Menge verdünnter Salpetersäure gelinde erwärmt, dass darin auf 1 Mol. der ersteren 3 At. Sauerstoff vorhanden waren, die nicht als Wasser oder Untersalpetersäure abgegeben würden; eine grössere Menge Salpetersäure wirkt auch auf die Schwefelessigsäure unter Bildung von Oxalsäure und Schwefelsäure ein.

Durch Verdampfen im Wasserbade, wiederholtes Lösen des Rückstandes in Wasser und Verdampfen, um alle Salpetersäure zu entfernen, Neutralisation der Lösung der zuletzt erhaltenen syrupförmigen Säure mit kohlensaurem Blei, Ausfällen des Bleis durch Schwefelwasserstoff und Verdunsten des Filtrates wurde endlich eine fast farblose syrupförmige Säure erhalten, welche nach mehrtägigem Stehen über Schwefelsäure unter der Luftpumpe zum Theil in sehr zerfliesslichen, unter 100° schmelzbaren Prismen krystallisirte.

Die Analyse des Bleisalzes, sowie des Baryumsalzes dieser Säure, sowie die Krystallform und Löslichkeitsverhältnisse des

Kalium-, Blei- und Baryumsalzes derselben zeigen, dass die Säure identisch mit der Schwefelessigsäure ist; ihre Zusammensetzung und die der genannten Salze ist:

$$O_3\left\{\begin{matrix}SO\\C_2H_2O,\\H_2\end{matrix}\right. \quad O_3\left\{\begin{matrix}SO\\C_2H_2O\\K_2\end{matrix}\right. + OH_2, \quad \left(O_3\left\{\begin{matrix}SO\\C_2H_2O\\Ba_2\end{matrix}\right.\right)_2 + OH_2 \text{ bei } 100^\circ$$

$$O_3\left\{\begin{matrix}SO\\C_2H_2O\\Pb_2\end{matrix}\right. \text{ bei } 120^\circ$$

Ich bin damit beschäftigt diese Untersuchung fortzusetzen, und zwar werde ich zunächst suchen aus der Monobrombernsteinsäure die Monosulfo äpfelsäure darzustellen, um aus dieser vielleicht durch Oxydation die Schwefelbernsteinsäure zu erhalten.

Alsdann werde ich suchen die Disulfoglycolsäure und ihre Homologen darzustellen, was wahrscheinlich nach folgenden Gleichungen gelingen wird.

$$ClC_2H_2ClO + S\left\{\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right. = (ClK)_2 + SC_2H_2O$$

Monochloracetoxylchlorid Sulfoglycolid.

$$SC_2H_2O + S\left\{\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right. = S_2\left\{\begin{matrix}C_2H_2O\\KH\end{matrix}\right. .$$

Durch Oxydation der letztern Säure müsste entstehen:

$$S_2\left\{\begin{matrix}C_2H_2O\\H_2\end{matrix}\right. + O_6 = O_4\left\{\begin{matrix}(SO)_2\\C_2H_2O\\H_2\end{matrix}\right.$$

Es ist indessen fraglich, ob dieses letzte Oxydationsproduct sich erhalten lässt, und nicht vielmehr im Entstehungsmomente unter Abgabe von Kohlenoxydgas, oder, unter Aufnahme von noch 1 At. O, unter Bildung von Kohlensäure zu Disulfoaetholsäure wird:

$$O_4\left\{\begin{matrix}(SO)_2\\C_2H_2O\\H_2\end{matrix}\right. = O_4\left\{\begin{matrix}(SO)_2\\CH_2\\H_2\end{matrix}\right. + CO.$$

Carius. Ueber neue Verbindungen des Bleies und dessen Atomgewicht.

Am 13. Juni 1862.

Bei Versuchen der Darstellung von essigsauren Aethern durch Erhitzen von Chloriden oder Bromiden der Alkoholradicale mit essigsaurem Blei und concentrirter Essigsäure habe ich schon wiederholt die Bildung schön krystallisirter Verbindungen bemerkt, welche nicht reines Chlorblei oder Bromblei waren, sondern die an Wasser oder Alkohol essigsaures Blei abgaben. Die Existenz bestimmter Verbindungen von essigsaurem Blei und Chlorblei hat aber nicht allein an sich Interesse, sondern besonders dadurch, dass sie vielleicht zur Feststellung des Atomgewichtes des Bleies dienen können, indem wir bekanntlich, im Fall wir aus dem spec. Gew. der Gase eines einfachen Körpers oder seiner Verbindungen keinen Schluss auf die Grösse seines Atomes machen können, einen solchen Schluss daraus ziehen, ob das Element im Stande ist, 2 oder mehrere Molecüle eines oder verschiedener einfacher Typen zu einem Mol. zu vereinigen oder nicht. So sind z. B. Wasserstoff, Natrium, das Radical Aethyl sog. 1äquivalentige Radicale, sie können nie 2 Mol. desselben oder verschiedener Typen zu einem Mol. verbinden, während das Aethylen als 2äquivalentiges Radical diese Fähigkeit besitzt:

$$O\left\{\begin{matrix}C_2H_3O\\H'\end{matrix}\right. \qquad Cl\,Na',\quad O\left\{\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5'\end{matrix}\right.$$

$$\begin{matrix}O\\ \\O\end{matrix}\left\{\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_4''\\C_2H_3O\end{matrix}\right. \qquad \begin{matrix}O\\Cl\end{matrix}\left\{\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_4''\end{matrix}\right.$$

Die bis jetzt bekannten Bleiverbindungen lassen weder aus dem spec. Gew. ihrer Dämpfe, da sie nicht unzersetzt verdampfbar sind, noch auf dem zuletzt erwähnten Wege das Atomgewicht des Bleies bestimmen. Die von mir erhaltenen neuen Verbindungen sind durchaus vergleichbar dem Glycolchloracetin, wenn man das Atomgewicht des Bleies zu Pb = 207,4 annimmt:

$$\begin{matrix}O\\Cl\end{matrix}\left\{\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_4''\end{matrix}\right.,\quad \begin{matrix}O\\Cl\end{matrix}\left\{\begin{matrix}C_2H_3O\\Pb''\end{matrix}\right.$$

und es ist darnach also das Blei bestimmt in die Reihe der 2äquivalentigen Metalle zu stellen.

Die eben genannte neue Bleiverbindung kann man auch als Verbindung von essigsaurem Blei mit Chlorblei, $O\left\{\begin{matrix}C_2H_3O\\Pb\end{matrix}\right. + ClPb$, auffassen, indem man die beiden Aequivalente Blei, die in 1 At. $Pb'' = Pb_2$ enthalten sind, sich getrennt denkt: will man aber die Zusammensetzung der Körper atomistisch betrachten, so nennt man die Verbindung am besten Bleichloracetin. Die Verbindung entsteht immer, wenn man ein Chlorid eines Alkoholradicales durch Erhitzen mit essigsaurem Blei und concentrirter Essigsäure zerlegt, wobei die Gegenwart der letzteren nur als Lösungsmittel und zur Bildung besserer Krystalle mitwirkt. Ist das Chlorid im Ueberschuss vorhanden, und gehört es zu den leicht zersetzbaren, wie Chloräthyl, so wirkt dieser Ueberschuss auf die schon entstandene Verbindung unter Bildung von Chlorblei und essigsaurem Aether:

$$1.\quad O_2\left\{\begin{matrix}(C_2H_3O)_2\\Pb\end{matrix}\right. + ClC_2H_5 = O\left\{\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right. + \begin{matrix}O\\Cl\end{matrix}\left\{\begin{matrix}C_2H_3O\\Pb\end{matrix}\right.$$

$$2.\quad \begin{matrix}O\\Cl\end{matrix}\left\{\begin{matrix}C_2H_3O\\Pb\end{matrix}\right. + ClC_2H_5 = O\left\{\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3\end{matrix}\right. + Cl_2Pb.$$

In allen Fällen ist aber, um die Reaction 2 zu veranlassen, eine Erhöhung der Temperatur erforderlich; man erhält daher auch bei grossem Ueberschuss von Chloräthyl zuerst Krystalle von Bleichloracetin, welche erst bei längerer Einwirkung oder stärkerem Erhitzen in Chlorblei verwandelt werden. Dies lässt sich am besten beobachten beim Erhitzen von Aethylenchlorür mit essigsaurem Blei und concentrirter Essigsäure im Verhältniss von je 1 Mol. im zugeschmolzenen Rohre. Bei 180° findet dann die Zersetzung nach Gleichung 1 statt:

$$\left[O_2\left\{\begin{matrix}(C_2H_3O)_2\\Pb\end{matrix}\right.\right]_2 + Cl_2C_2H_4 = O_2\left\{\begin{matrix}(C_2H_3O)_2\\C_2H_4\end{matrix}\right. + \left[\begin{matrix}O\\Cl\end{matrix}\left\{\begin{matrix}C_2H_3O\\Pb\end{matrix}\right.\right]_2$$

und erst bei 220° etwa die nach Gleichung 2:

$$\left[\begin{matrix}O\\Cl\end{matrix}\left\{\begin{matrix}C_2H_3O\\Pb\end{matrix}\right.\right]_2 + Cl_2C_2H_4 = O_2\left\{\begin{matrix}(C_2H_3O)_2\\C_2H_4\end{matrix}\right. (+ Cl_2Pb).$$

Bleichloracetin entsteht auch beim Zusammenreiben von wasserfreiem essigsaurem Blei mit gefälltem, bei niederer Temperatur

getrocknetem Chlorblei und Essigsäurehydrat, wobei die anfangs flüssige Masse plötzlich unter Erwärmung zu einer festen Masse erstarrt; erhitzt man dieselbe auf 130—150°, so verwandelt sich das vorher unkrystallinische Bleichloracetin in mikroskopische Krystalle.

Bleichloracetin krystallisirt in ausgezeichnet schönen glänzenden und durchsichtigen monoklinoedrischen Krystallen, deren Winkel sich sehr genau messen liessen; vorherrschend findet sich die Combination ∞ P. — P. ∞ P ∞ und zuweilen auch (∞ P ∞) die klinodiagonale Kante von ∞ P misst 74° 55',5, die Kante von — P 114° 1',5. Die Krystalle verwittern an feuchter Luft und werden von Wasser und Alkohol unter Abscheidung von Chlorblei zersetzt, von Essigsäurehydrat nur in höherer Temperatur und wenig gelöst, aber nicht zersetzt.

Bleibromacetin, $\left.\begin{matrix}O\\Br\end{matrix}\right\}\begin{matrix}C_2H_3O\\Pb\end{matrix}$, entsteht ganz ähnlich der vorigen Verbindung durch Erhitzung von Bromäthylen, essigsaurem Blei und Essigsäurehydrat nach der Gleichung:

$$\left[O_2\left\{\begin{matrix}(C_2H_3O)_2\\Pb\end{matrix}\right.\right]_2 + Br_2C_2H_4 = O_2\left\{\begin{matrix}(C_2H_3O)_2\\C_2H_4\end{matrix}\right. + \left[\left.\begin{matrix}O\\Br\end{matrix}\right\}\begin{matrix}C_2H_3O\\Pb\end{matrix}\right]_2,$$

Bleijodacetin, $\left.\begin{matrix}O\\J\end{matrix}\right\}\begin{matrix}C_2H_3O\\Pb\end{matrix}$, wurde durch ähnliche Behandlung aus Jodäthyl erhalten, nach der Gleichung:

$$O_2\left\{\begin{matrix}(C_2H_3O)_2\\Pb\end{matrix}\right. + JC_2H_5 = O\left\{\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}O\\J\end{matrix}\right\}\begin{matrix}C_2H_3O\\Pb\end{matrix}.$$

Die Brom- und die Jod-Verbindung verhalten sich der Chlorverbindung vollkommen analog und sind isomorph mit der letztern.

Dr. Engelbach. Lithium und Strontium im Meteorstein vom Capland.

Pogg. Ann. CXVI, 512.

Als Verf. diesen Meteorstein[1]) mit rauchender Salzsäure digerirte, die Flüssigkeit eindampfte, den Rückstand mit Wasser auf-

1) Welcher schon von Harris untersucht ward (Sitzungsber. d. Wiener Acad. XXXV, 8).

nahm, zeigte der abfiltrirte lösliche Antheil (ohne vorläufige Abscheidung des beträchtlichen Eisengehalts) eingetrocknet und spectroskopisch geprüft: 1) Intensiv die Natronlinie, 2) sehr schwach die Linien K_α und Li_α, 3) das vollständige Kalkspectrum und 4) wenig intensiv die Linien $Sr_{\alpha, \beta, \gamma}$.

J. Persoz. **Bereitung des Salpetersäureäthers.**

Compt. rend. LV, 571.

Verf. lässt absoluten Alkohol und rauchende Salpetersäure unter solchen Bedingungen auf einander einwirken, dass auch ohne Zusatz von Harnstoff die Oxydation des Alkohols vermieden wird.

Er verwendet eine Salpetersäure, die die grösstmögliche Concentration besitzt, vollkommen frei von Schwefelsäure, Chlor und Salzen ist und mit Sorgfalt von aller salpetrigen Säure befreit wurde. Diese bringt er in einen Ballon, erhitzt sie auf 35°—40° und bläst so lange trockne Luft ein, bis diese, ebenso wie die Flüssigkeit, vollkommen ungefärbt erscheint.

Andrerseits stellt er sich reinen absoluten Alkohol dar. — Er bringt nun 2 Th. der Säure in einen Platintiegel, der in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz steht und lässt die Säure die Temperatur des Gemisches annehmen. Dann lässt er unter Bewegung der Flüssigkeit nach und nach mittelst einer Pipette tropfenweise 1 Th. Alkohol zufliessen. Wenn sich auf diese Weise der Aether gebildet hat, bringt er ein Stück Eis in die Flüssigkeit, um jede Temperaturerhöhung zu vermeiden.

Trotz der angewandten Vorsichtsmaassregeln kommt es manchmal vor, dass die Einwirkung der Säure auf den Alkohol zu heftig wird und dass sich in Folge dessen salpetrige Dämpfe im Innern des Tiegels zeigen. Man setzt in diesem Falle gleich das Eis zu, um wenigstens noch den schon gebildeten Aether zu retten.

Hat man auf diese Weise eine genügende Menge Alkohol ätherificirt, so wascht und reinigt man ihn auf die gewöhnliche Art.

Verf. wandte zu seinen Versuchen einen Tiegel von ungefähr 100 CC. Inhalt und bei jeder Operation 20 grm. Salpetersäure an.

Ueber die Constitution des Melampyrins.

Von *E. Erlenmeyer* und *J. A. Wanklyn.*

Wie Seite 531 dieser Zeitschrift mitgetheilt wurde, hat Gilmer gefunden, dass der von Laurent aus einer von Madagascar eingeführten Zuckerart dargestellte Dulcit identisch ist mit dem von Hünefeld in *Melampyrum nemorosum* aufgefundenen und in noch verschiedenen anderen *Scrophularineen* enthaltenen Melampyrin.

Die Zusammensetzung des Dulcits wurde bisher schon durch die Formel $C_6H_{14}O_6$ ausgedrückt, die Elementaranalysen, welche Gilmer von dem Melampyrin gemacht hat, lieferten Resultate, welche ebenfalls mit dieser Formel stimmen. Gilmer macht aber darauf aufmerksam, dass dieselben auch mit zwei anderen Formeln, wie die folgende Zusammenstellung zeigt, in Uebereinstimmung gebracht werden könnten.

	$C_5H_{12}O_5$	$C_6H_{14}O_6$	$C_7H_{16}O_7$
C	39,47	39,56	39,62
H	7,90	7,70	7,55
O	52,63	52,74	52,83
	100,00	100,00	100,00

Um für die eine oder andere zu entscheiden, hat er eine Barytverbindung dargestellt, deren Analyse zu der Formel $C_6H_{12}Ba_2O_6$ führte. Die Molekulargrösse der beiden identischen Substanzen kann somit durch die Formel $C_6H_{14}O_6$ ausgedrückt werden.

Da dem Mannit die gleiche Molekularformel zukommt, die Eigenschaften desselben aber von denen des Melampyrins sehr verschieden sind, so ist man wohl berechtigt die beiden Substanzen für Metamere zu halten.

Da die Ursache wahrer Metamerie nur auf eine ganz bestimmte Verschiedenheit in der atomistischen Constitution der betreffenden

Substanzen zurückgeführt werden kann, so ist es jedenfalls von hohem wissenschaftlichen Interesse, diese Verschiedenheit nach Grad und Richtung so genau als möglich festzustellen.

Wenn wir die empirische Molekularformel des Mannits und des Melampyrins ins Auge fassen, so lässt sich auf Grund des Affinitätsgesetzes für Kohlenstoff und Sauerstoff eine ganze Reihe von Formeln aufstellen, durch welche bestimmte Verschiedenheiten in der atomistischen Constitution ausgedrückt werden. Wir wollen nicht alle hier denkbaren Verschiedenheiten aufzählen, weil uns doch für jetzt bezüglich der grössten Mehrzahl derselben die Mittel nicht zu Gebote stehen, für die eine oder andere mit Bestimmtheit zu entscheiden.

Das Eine, das zu entscheiden wir für möglich halten, ist die Frage, ob die 6 Atome Kohlenstoff in dem Melampyrin als ein nur durch Kohlenstoffaffinitäten verbundenes Ganze wirken, wie wir dies für den Kohlenstoff in dem Mannit nachgewiesen haben, oder ob mehrere Kohlenstoffgruppen von geringerer Anzahl von Atomen durch Sauerstoffaffinitäten zu einer Gruppe, zu einem Kohlenstoffsauerstoffkern verbunden sind.

Es liesse sich z. B. denken, dass das Melampyrin nach einer der folgenden Formeln zusammengesetzt wäre:

$$1)\quad \begin{matrix} Є_3H_4(ΘH)_3 \\ Θ \\ Є_3H_5(ΘH)_2 \end{matrix} = Є_6H_{14}Θ_6$$

$$2)\quad \begin{matrix} Є_4H_6(ΘH)_3 \\ Θ \\ Є_2H_3(ΘH)_2 \end{matrix} = Є_6H_{14}Θ_6$$

$$3)\quad \begin{matrix} Є_5H_8(ΘH)_3 \\ Θ \\ ЄH(ΘH)_2 \end{matrix} = Є_6H_{14}Θ_6$$

Würde man eine solche Substanz mit Jodwasserstoff behandeln, so könnten sich, vorausgesetzt, dass kein Sauerstoff mehr darin zurückbleibt, nur Derivate mit weniger als 6 Atomen Kohlenstoff bilden. Wir bekamen aus Melampyrin bei der Destillation mit Jodwasserstoff dasselbe Product, wie aus dem Mannit. Dadurch ist wohl sicher gestellt, dass das Melampyrin gerade so wie Mannit die Gruppe $Є_6$ als Verbindungskern enthält und es ist zu-

gleich damit noch eine weitere Stütze für die Richtigkeit der von Gilmer gegebenen Molekularformel gewonnen.

Wir experimentirten in der folgenden Weise mit einem Melampyrin, das wir von E. Merck in Darmstadt bezogen hatten und über dessen Geschichte Herr Dr. G. Merck so freundlich war, uns Nachstehendes mitzutheilen: Das Melampyrin wurde aus dem Safte von *Melampyrum vulgatum* und *nemorosum* durch Fällen mit Bleizucker, Behandeln mit Schwefelwasserstoff, Eindampfen der Lauge zur Krystallisation und Reinigung durch öfteres Umkrystallisiren dargestellt.

Vor Allem schien es uns von Wichtigkeit zu prüfen, ob das Präparat keinen Mannit enthielt. Wir benutzten hierzu die grosse Verschiedenheit der Löslichkeit beider Körper in kaltem Wasser.

100 Theile Wasser lösen bei 16°

von Mannit	von Melampyrin
16 Theile	3,4 Theile [1]).

Wir machten unter ganz gleichen Umständen eine Löslichkeitsbestimmung des Mannits und des Melampyrins, indem wir beide Körper in fein gepulvertem Zustande bei einer Temperatur von 16°,5 unter häufigem Schütteln mit einer zur Lösung der ganzen Portion unzureichenden Quantität Wasser mehrere Stunden in Berührung liessen, dann eine gewogene Menge der Lösung in einem Platintiegel im Wasserbade eindampften und trockneten. Wir erhielten folgende Resultate:

I. In 100 Theilen Wasser von 16°,5 waren 2,94 Theile Melampyrin gelöst.

II. In 100 Theilen Wasser von 16°,5 waren 16,07 Theile Mannit gelöst.

Hieraus ergiebt sich, dass unser Melampyrin von Mannit frei war. Um auch vollständig sicher zu sein, dass nicht irgend eine

---

1) Sowohl in der Originalabhandlung von Gilmer (Ann. Chem. Pharm. CXXIII, 377) als auch in dem Auszuge derselben (diese Zeitschr. V, 535) befindet sich ein Druckfehler, indem dort die Löslichkeit des Dulcits in 100 Th. Wasser zu 32 statt zu 3,2 Th. und die des Melampyrins zu 34 statt zu 3,4 Th. angegeben ist.

andere Substanz zugegen war, wurde eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung ausgeführt.

0,3353 grm. Substanz wurden mit chromsaurem Blei unter Zusatz von saurem chromsauren Kali verbrannt:

	Kohlenstoff.	Wasserstoff.
gefunden	39,33	7,90
berechnet	39,56	7,70

für die Formel $C_6H_{14}O_6$.

Einwirkung von Jodwasserstoff. Bei einem Versuche erhitzten wir 4 grm. Melampyrin mit 60 C.C. Jodwasserstoff von 126° Siedetemperatur in einer Retorte im Kohlensäurestrom: Es wurde Jod in Freiheit gesetzt und es destillirte ein Oel über, schwerer als Wasser und vom Geruch des Hexyljodürs. Dieses wurde mit saurem schwefligsauren Natron von Jod befreit und gewaschen. So gereinigt zeigte es eine dunkelolivengrüne Farbe. Mit Wasser überdestillirt wurde ein nicht ganz farbloses, sondern schwach gelblich gefärbtes Destillat erhalten, das mit Chlorcalcium getrocknet 2 grm. wog.

Bei einem anderen Versuche wurden 20 grm. Melampyrin mit 230 C.C. Jodwasserstoff in der eben erwähnten Weise behandelt. Wir erhielten nur 5,5 C.C. rohes Destillat und nebenbei sehr viel verkohlte Substanz, die durch Einwirkung von Jod auf noch ungelöstes Melampyrin entstanden zu sein scheint. Das Oel wurde wie früher gereinigt und im Kohlensäurestrom mit Wasser destillirt. Auch diesmal zeigte sich das Destillat etwas gefärbt. Mit Chlorcalcium getrocknet wurde das Product für sich destillirt. Es fing bei 165° an zu sieden und das Gefäss war bei 175° trocken.

Analyse.	gefunden			berechnet
	I	II	III	
angewandte Substanz	0,2317	0,2338	0,5790	
Kohlenstoff	34,56	34,78		33,96
Wasserstoff	6,33	6,46		6,13
Jod[1])			58,66	59,91

1) Die Jodbestimmung wurde in folgender Weise ausgeführt: das Jodür wurde mit Natriumalkoholat mehrere Stunden in zugeschmolzenem Rohr auf dem Wasserbad erhitzt und das Jod als Jodsilber abgeschieden.

Zur weiteren Controle suchten wir aus dem erhaltenen Jodür Hexylen darzustellen. Zu dem Ende haben wir es mit weingeistigem Kali in einem zugeschmolzenen Rohre bei 100° erhitzt und bei der Destillation eine in Wasser unlösliche, auf demselben schwimmende Flüssigkeit erhalten, die den Geruch des Hexylens zeigte. Sie wurde gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Bei weitem der grösste Theil ging zwischen 68°—70° über; unter 90° war das Gefäss trocken. Das Destillat unter Abkühlung mit Brom zusammengebracht zischte heftig, gab gegen Ende eine Spur Bromwasserstoff aus und lieferte ein Product schwerer als Wasser. Der geringe Ueberschuss von Brom wurde mit Natronlauge weggenommen, die Flüssigkeit gewaschen, getrocknet und analysirt.

0,2803 Substanz mit chromsaurem Blei und saurem chromsauren Kali verbrannt, gab 28,78 Proc. Kohlenstoff, die Formel $C_6H_{12}Br_2$ verlangt 29,51 Proc. (Die Wasserstoffbestimmung ging verloren.) Die Kohlenstoffbestimmung fiel etwas zu niedrig aus, weil sich beim Verbinden des Hexylens mit dem Brom eine geringe Menge eines Substitutionsproducts gebildet hatte. Sie lässt aber, abgesehen davon, dass das Olefin selbst den Siedepunkt des Hexylens hatte, keinen Zweifel darüber, dass das Bromür wirklich Hexylenbromür war; denn das Bromür $C_5H_{10}Br_2$ verlangt 26,09 und die Verbindung $C_7H_{14}Br_2$ erfordert 32,56 Proc. Kohlenstoff.

Aus dem Mitgetheilten geht zur Genüge hervor, dass das Melampyrin denselben Kohlenstoffkern enthält, wie der Mannit. Wenn man bedenkt, dass beide Körper unter dem Einfluss eines Reagens — der Jodwasserstoffsäure — einerlei Derivat liefern, so könnte man fast veranlasst werden, eine Allotropie oder vielleicht Dimorphie (also nur eine Verschiedenheit in der Anordnung der chemischen Moleküle, die in beiden Fällen die gleichen sein müssten), zwischen Mannit und Melampyrin anzunehmen.

Doch lässt sich andererseits verstehen, wie trotz der Uebereinstimmung in dieser Reaction eine Metamerie möglich ist. Man braucht sich nur zu denken, dass in dem einen Körper mit einer bestimmten Kohlenstoffaffinität Wasserstoff verbunden ist, während in dem andern Körper mit derselben Kohlenstoffaffinität 1 Sauerstoffaffini-

tät vereinigt ist. Wenn man annehmen will, dass der Mannit der Formel $C_6H_8(OH)_5OH$ entsprechend zusammengesetzt ist, so könnte man das Melampyrin durch die Formel $C_6H_7(OH)_5HOH$ ausdrücken. In beiden Fällen würde die ans Ende gesetzte OHgruppe durch Jod ersetzt gedacht, während die anderen durch Wasserstoff substituirt und dadurch in beiden Fällen gleiche Producte gebildet werden müssten. Es ist leicht zu sehen, dass noch mehrere solche mit dem Mannit metamere Substanzen existiren können, aber es ist auch nicht unwahrscheinlich, dass noch andere Körper existiren, welche theils zwischen dem Mannit und dem Glycerin liegen und die Kohlenstoffgruppe C_4 und C_5 enthalten, theils über den Mannit hinausgehen und von $C_7, C_8 \ldots$ etc. abstammen. Wir haben deshalb die Absicht, alle bis jetzt bekannte Zuckerarten und zuckerähnliche Substanzen näher zu untersuchen und vor Allem auf ihr Verhalten gegen Jodwasserstoff zu prüfen.

Zunächst werden wir Pinit, Quercit, Phycit und Erythromannit, Inosit und Phaseomannit, Sorbit, Glycogen und ähnliche den eigentlichen Zuckern verwandte Substanzen vornehmen und wir hoffen in nicht sehr langer Zeit ausführliche Mittheilungen darüber machen zu können.

Nachschrift.

Als wir die vorstehende Mittheilung niedergeschrieben hatten, bekamen wir die folgende Abhandlung zu Gesichte:

V. de Luynes. **Ueber die Constitution des Erythrits.**

Compt. rend. LV, 624.

„Der Erythrit, der durch Umwandlung der Erythrinsäure entsteht und fertig gebildet in verschiedenen Algen vorkommt, zeichnet sich durch die Schönheit seiner Formen und die Leichtigkeit, mit der er krystallisirt, aus. Wenn auch seine Elementarzusammensetzung mit Genauigkeit ermittelt werden konnte, so ist seine Formel bis jetzt nicht mit Sicherheit festgestellt, und die Chemiker sind nicht einig, welche man ihm geben soll.

Stenhouse giebt die Formel $C_{10}H_{13}O_{10}$, Strecker $C_{16}H_{20}O_{16}$(?), Gerhardt $C_{14}H_{16}O_{12}$ und betrachtet ihn als homolog mit dem

Mannit, Berthelot hat die Formel $C_{12}H_{15}O_{12}$ adoptirt, bemerkt jedoch, dass die Formel $C_8H_{10}O_8$, welche zwei Drittel der vorigen ausmacht, einige Wahrscheinlichkeit habe.

Die Versuche, welche ich gemacht habe, bestätigen diese Anschauungsweise. Wenn man den Erythrit mit einer concentrirten Lösung von Jodwasserstoffsäure erhitzt, so wird dieselbe unter Abscheidung von Jod zersetzt und es destillirt gleichzeitig mit Wasser und unveränderter Jodwasserstoffsäure ein ölförmiger Körper über, welcher sich auf dem Boden der Vorlage ansammelt. Dieser wurde von der überstehenden Flüssigkeit getrennt, mehrmals rectificirt, schliesslich mit Kalilösung behandelt, um den Jodüberschuss wegzunehmen und über Chlorcalcium getrocknet. Die so erhaltene Flüssigkeit ist in frischem Zustande farblos, färbt sich aber am Licht nach und nach, indem Jod frei wird. Sie reizt stark die Augen, ist schwerer als Wasser und darin unlöslich, löst sich aber mit Leichtigkeit in Alkohol und Aether. Ihr Siedepunkt ist 120°. Bei der Analyse wurden erhalten:

	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Jod.
	25,8	5,5	69,2
die Formel C_8H_9J verlangt:			
	26,1	4,9	69,0

Diese Flüssigkeit hat also die Zusammensetzung und die Eigenschaften des Butyljodürs.

Die Formel des Erythrits muss demzufolge $C_8H_{10}O_8$ geschrieben werden, und man muss denselben als einen vieratomigen Alkohol betrachten.

Wanklyn und Erlenmeyer haben gezeigt, dass der Mannit bei der Behandlung mit Jodwasserstoff Hexyljodür liefert; der Erythrit steht sonach in derselben Beziehung zur Butylreihe, wie der Mannit zur Hexylreihe.

Es wäre interessant, mit Hülfe von Butyljodür aus dem Erythrit die anderen Glieder der Butylreihe darzustellen, um sie mit den von Wurtz entdeckten und direct aus dem Butylalkohol dargestellten Producten zu vergleichen. Ich werde dies thun, sobald mir eine hinreichende Quantität von Erythrit zu Gebote steht."

Verf. hat sein Jodür im rohen Zustand sammt dem aufgelösten Jod mehrmals rectificirt und doch ein bei 120° constant siedendes Product erhalten, Uns ist es nicht gelungen, das vom Jod gereinigte Hexyljodür für sich ohne Zersetzung zu destilliren, es gelang uns nur ein reines Product zu erhalten, wenn wir das rohe Jodür mit Wasserdampf im Kohlensäurestrom destillirten. Bekanntlich hat auch Buttlerow bei der Einwirkung von Jodphosphor auf Mannit ein Product erhalten, das bei der Destillation Jodüre lieferte, die aus Verbindungen verschiedener Alkoholradicale unter C_6 zu bestehen schienen. Wenn das Jodür aus dem Erythrit mit dem Jodür aus dem Mannit einige Analogie hat, so ist es nicht begreiflich, wie Verf. sein Rohproduct mehrmals ohne Zersetzung rectificiren konnte. Nach Privatmittheilungen eines Chemikers, der ebenfalls Jodwasserstoff auf Erythrit einwirken liess und kein constant siedendes Jodür bei der Rectification erhielt, zu schliessen, zersetzt sich das rohe Jodür aus dem Erythrit ähnlich wie das aus dem Mannit, wenn man es für sich destillirt.

Jedenfalls hätte Verf. wohl daran gethan, noch irgend ein Derivat seines Butyljodürs darzustellen und zu untersuchen. Sein Material musste wohl dazu ausreichen, wenn es möglich war, damit den Siedepunkt zu bestimmen.

Nach unseren schon im vorigen Herbste mitgetheilten Erfahrungen über das Hexyljodür ist es sehr wahrscheinlich, dass auch das Jodür aus dem Erythromannit mit weingeistigem Kali behandelt, ein Olefin liefert. Nach unsern kürzlich angestellten Versuchen, über welche wir demnächst ausführlicher berichten werden, erhält man aus dem Hexyljodür einen Alkohol, der sich von dem von Faget aufgefundenen unterscheidet. Sein Siedepunkt liegt bei ungefähr 136°, nicht bei 151°. Mit Schwefelsäure liefert er keine Hexylschwefelsäure, sondern eine Verbindung C_nH_{2n}, welche nicht Hexylen, sondern wahrscheinlich Dihexylen ist. Verf. würde ohne Zweifel ähnliche Erfahrungen gemacht und nicht einen Alkohol erhalten haben, wie der von Wurtz aus rohem Fuselöl dargestellte Butylalkohol, sondern ein mit diesem isomeres Product.

Heidelberg, den 18. October 1862.

J. J. André. Ueber die Einwirkung der Chromsäure auf Pflanzenalkaloide.

Journ. de pharm. et de chimie, 1862, 341.

Die geringe Kenntniss, die man von dem Verhalten der Chromsäure zu den Pflanzenalkaloiden besass, veranlasste die Untersuchung, deren Ergebnisse hier folgen.

Basisch chromsaures Chinin. Setzt man zu einer, unter Mithülfe der gerade erforderlichen Menge verdünnter Schwefelsäure dargestellten Lösung von schwefelsaurem Chinin eine wässrige Lösung von neutralem chromsauren Kali, so bildet sich ein Niederschlag von basisch chromsaurem Chinin, der durch Umkrystallisiren in gelben büschelförmig vereinigten Krystallen erhalten werden kann. Ein Ueberschuss von Schwefelsäure muss vermieden werden, weil dadurch die Bildung von saurem chromsauren Kali hervorgerufen und Veränderungen in der Reaction bewirkt werden. Am sichersten ist es, basisch schwefelsaures Chinin in Wasser zu lösen und mit neutralem chromsauren Salz zu fällen.

Aus verdünnten Lösungen scheiden sich die Nadeln des basisch chromsauren Chinins langsam, aber in einer oft 5 mm. übersteigenden, Länge aus, sie zeigen dann eine mehr goldgelbe Farbe und einen lebhaften Glanz.

Zur Lösung dieses Salzes sind 160 Th. kochendes Wasser und 2400 Th. Wasser von 15° erforderlich; kalter Alkohol löst es ohne Zersetzung auf, in Aether ist es unlöslich. Durch das Licht wird das Salz nicht verändert; über 92° erhitzt, nimmt es eine grüne Farbe an, ohne dass die Form der Krystalle geändert wird.

Kocht man das basisch chromsaure Chinin mit frisch gefälltem feuchten Chininhydrat, so nimmt es noch davon auf, die Farbe wird heller und die Krystallform eine andere.

Das basisch chromsaure Chinin wurde zum Zwecke der Analyse mit salpetersaurem Blei zersetzt, und aus der Menge des chromsauren Bleis für jene Verbindung die Formel $(C_{20}H_{12}NO_2)_2CrO_3$ berechnet.

Neutrales chromsaures Chinin entsteht beim Zusammenbringen einer kalt bereiteten, etwas angesäuerten Lösung von schwe-

felsaurem Chinin mit einer Lösung von saurem chromsauren Kali als orangegelber käseartiger Niederschlag, der sich unter dem Mikroskop als aus sehr kleinen Krystallnadeln bestehend, erweist.

Das neutrale chromsaure Chinin wird durch die directen Sonnenstrahlen, wie auch durch das zerstreute Licht sehr rasch verändert, beim Erhitzen fängt es zwischen 60° und 65° an sich stark zu bräunen. Seine wässrige Lösung wird durch Kochen ebenfalls braun gefärbt und dasselbe tritt ein, wenn man die Mutterlaugen zur Gewinnung einer weiteren Krystallisation bei erhöhter Temperatur abdampft. Aber auch schon bei gewöhnlicher Temperatur findet mit der Zeit Zersetzung statt. Diese Erscheinung, die sich bei allen nicht basischen Lösungen von chromsauren Alkaloiden wiederholt, schreibt Verf. der Bildung von chromsaurem Chromoxyd zu, welches mit dem chromsauren Alkali vereinigt, die braunrothe Farbe erzeugt. Er hat nicht selten hierbei die Sauerstoffentwicklung beobachten können.

Frisch gefälltes Chininhydrat kann durch eine verdünnte Chromsäurelösung je nach den Mengenverhältnissen in neutrale oder basische Verbindung übergeführt werden und es wäre eine solche Behandlungsweise mit der freien Säure gewiss für diejenigen Alkaloide anzurathen, die wie das Cinchonin, das Chinidin und das Strychnin, nur eine einzige Verbindung mit der Chromsäure bilden.

Das neutrale chromsaure Salz des Chinins ist weit löslicher als das basische und besitzt, in derselben Weise wie jenes analysirt, die Zusammensetzung $C_{20}H_{12}NO_2,CrO_3,8HO$.

Neutrales chromsaures Cinchonin wird sowohl durch die Einwirkung von neutralem chromsauren Kali auf basisch schwefelsaures Cinchonin, als auch durch Zusammenbringen von saurem chromsauren Kali mit neutralem schwefelsauren Cinchonin gebildet. Im ersten Falle entsteht kein basisches Salz, indem sich das überschüssige Cinchonin in freiem Zustande ausscheidet.

Das neutrale chromsaure Cinchonin stellt kleine orangegelbe Nadeln dar, ist in 80 Th. siedenden Wassers löslich, am Lichte, sowie bei einer Temperatur von mehr als 60°, sehr veränderlich.

Neutrales chromsaures Chinidin zeigt mit dem vorhergehenden grosse Analogie.

Saures chromsaures Strychnin erhält man durch Zusammenbringen einer wässrigen, leicht angesäuerten Lösung von schwefelsaurem Strychnin mit einer Lösung von saurem chromsauren Kali in oft 3 mm. langen Nadeln von orangerother Farbe. Es ist nach dem basisch chromsauren Chinin die am wenigsten lösliche Verbindung. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es gelöst, indem die Lösung erst blau, dann violett, zuletzt roth wird.

Neutrales chromsaures Kali wirkt auf salzsaures Strychnin so ein, dass sich neben dem sauren Salze der Ueberschuss des Strychnins in freiem Zustande abscheidet.

Neutrales chromsaures Brucin bildet sich als hellgelbe kleine Prismen, wenn man neutrales chromsaures Kali zu schwefelsaurem Brucin setzt. Das zerstreute Licht verändert die Krystalle sehr wenig, die directen Sonnenstrahlen bewirken nach und nach eine rothe Färbung derselben.

Saures chromsaures Brucin kann durch doppelte Zersetzung oder direct mittelst Chromsäure dargestellt werden. Es bildet orangerothe, glimmerartige Krystalle, die durch das Licht sehr verändert werden.

Basisch chromsaures Codein entsteht, wenn man eine durch Schwefelsäure genau bewirkte Lösung von 2 Th. Codein, mit einer wässrigen Lösung von 1 Th. Codein versetzt und dann neutrales chromsaures Kali hinzufügt. Es ist am Lichte unveränderlich und fängt gegen 80° an, sich zu zersetzen.

Trotz vieler Versuche ist es Verf. nicht gelungen, das *Morphium* mit Chromsäure zu vereinigen. Es erleidet unter dem Einflusse der freien Säure und der chromsauren Salze eine rasche Zersetzung, indem es, wie es scheint, in das Morphetin von Marchand übergeht.

Narcotin, Atropin, Veratrin haben ebenfalls nicht mit Chromsäure vereinigt werden können.

Feldhaus. **Ueber die quantitative Bestimmung des Essigäthers.**

Arch. Pharm. CXII, 36.

„Man kann die leichte Zersetzbarkeit des Essigsäureäthyläthers durch Aetzbaryt zur quantitativen Bestimmung desselben benutzen. Zerlegt man nämlich den genannten Aether in wässriger Lösung durch einen Ueberschuss von Aetzbaryt, nimmt den Ueberschuss des Baryts durch Kohlensäure weg, und fällt den essigsauren Baryt im Filtrat durch Schwefelsäure, so sind Barytsulfat und Essigäther äquivalent.

Die Umwandlung des Essigäthers mit Barythydrat in Alkohol und essigsauren Baryt ist eine reine Reaction. Essigsäure Barytlösung wird durch gasförmige Kohlensäure nicht verändert, stundenlanges Einleiten von Kohlensäure bringt nicht die geringste Trübung hervor, Aetzbaryt hingegen wird dadurch in kohlensauren Baryt verwandelt, der nach Fresenius in 15,000 Th. Wasser noch weniger in Salzlösungen löslich ist. Das Bicarbonat des Baryts wird durch Erhitzen zum Sieden der wässrigen Lösung in Carbonat umgeändert.

Ich führe die Analyse so aus. In ein starkrandiges Gläschen von etwa 50 Grm. Inhalt, dessen Glasstöpsel vollständig schliesst, gebe ich ungefähr 3 Grm. krystallisirten Aetzbaryt, fülle mit Wasser fast voll und tarire, indem der Stöpsel neben dem Gläschen auf der Waage liegt. Ich lasse dann aus einem Tropfglase ungefähr 1 C. C. des zu prüfenden Aethers in das Gläschen laufen, setze den Stöpsel fest auf und wäge. Darauf binde ich den Stöpsel fest und stelle das Gläschen an einen warmen Ort oder in siedendes Wasser. Nach einigen Stunden lasse ich das Gläschen erkalten. Riecht die Flüssigkeit nun nicht mehr nach Essigäther, so darf man annehmen, dass die Zersetzung beendet ist. Ist man nicht ganz sicher, so erwärmt man von Neuem. Ich gebe dann den Inhalt des Gläschens in eine Kochflasche oder ein Becherglas, spüle mit Wasser nach, so dass die ganze Menge Flüssigkeit etwa 120 Grm. beträgt und leite gewaschene Kohlensäure hinein, so lange eine Fällung entsteht.

Um das gebildete Bicarbonat zu zersetzen, erhitze ich zum Sieden, so lange Kohlensäure entweicht, und filtrire. Nach dem

Auswaschen setze ich zu dem Filtrate Schwefelsäure, wasche den schwefelsauren Baryt unter den bekannten Vorsichtsmassregeln aus, trockne, glühe und wäge. Es darf bei der Ausführung dieser Analyse nicht versäumt werden, zur Zersetzung des Bicarbonats zum Sieden zu erhitzen, da dasselbe sehr leicht entsteht und das Resultat unrichtig machen muss, wenn es nicht entfernt wird.

Die Zahlen, welche auf diese Weise erhalten werden, zeigen grosse Uebereinstimmung; sie dürften für die Reinheit des Essigäthers mindestens ebenso entscheidend sein als eine Elementaranalyse.

Alkohol und Essigäther weichen in der procentischen Zusammensetzung so wenig von einander ab, dass die Gegenwart mehrerer Procente Alkohol bei der Kohlenstoffbestimmung des Essigäthers sich nur um eine kleine Abweichung in der zweiten Decimalstelle bei der Berechnung bemerkbar machen würde.

Die Constanten des Essigsäureäthyläthers, wie sie die neueren Lehr- und Handbücher der Chemie von Kolbe, Kekulé, Handwörterbuch der Chemie etc. haben, sind der Arbeit von Kopp, Poggendorff's Annalen Bd. 72, S. 271 (1847) entnommen. Das specifische Gewicht ist hiernach 0,8926 für 15,9° C., der Siedepunkt nach der Correction für die Scala und Reduction auf 760 M. M. Barometerstand 74,3° C. Die Löslichkeit in der 7- bis 9fachen Menge Wasser wird angegeben.

Im Widerspruch damit finden sich in der pharmaceutischen Literatur mehrfache Angaben, wonach der Siedepunkt und das specifische Gewicht des reinen Essigäthers grösser, seine Auflöslichkeit im Wasser geringer sein soll. Vergl Mohr's Commentar, 2. Aufl., S. 164. Hager's Commentar, Seite 477, giebt für das specifische Gewicht bei 17,5° C. 0,9043 als Siedepunkt 81° C. Dieser Essigäther gab an Wasser 4,9 Proc. seines Gewichts ab. Alle Pharmaceuten kommen darin überein, dass es schwierig sei, absolut reinen Essigäther darzustellen. Es ist leicht, durch wiederholtes Waschen mit Wasser, Behandeln des wasserhaltigen Essigäthers mit essigsaurem Kali und Fractioniren des Destillats einen Essigäther zu erhalten, der nur noch 1 bis 2 Proc. Beimengungen enthält. Es ist mir indess nicht möglich gewesen, auf diese Weise eine wirklich absolute Reinheit zu erzielen. Die Beobachtung des

Herrn Mohr, dass die kleinen Destillationsrückstände von völlig neutralem Essigäther freie Säure enthalten, fand ich vollkommen richtig. Ein bereits sehr reiner Essigäther gab nach fünfmaligem Waschen mit einem drittel Volumen Wasser und Behandeln mit reinem essigsauren Kali, bis dasselbe trocken blieb, noch kein Destillat von constantem Siedepunkt und absoluter Reinheit. Mit Chlorcalcium, womit der Essigäther bekanntlich eine krystallisirte Verbindung eingeht, erhielt ich stets ein viel weniger reines Präparat.

Obgleich ich den chemisch reinen Essigäther nicht habe darstellen können, so ist es doch vielleicht nicht ohne Interesse, dass ich die Beobachtungen an einigen fast reinen Präparaten, die in verschiedenen Operationen gewonnen wurden und deren Analysen mittheile. Als Siedepunkt ist der Stand des Thermometers während der Destillation, wobei die Kugel im Dampfe war, notirt. Das specifische Gewicht wurde durch Wägung in einem Fläschchen gefunden, welches bei 17,5° C. 29,7395 Wasser enthielt.

I. Essigäther destillirt bei 77° C., spec. Gew. bei 17,5° C. 0,9034, löslich in 12—12½ Th. Wasser von 17,5° C.

a) 0,9065 Grm. gaben nach Abzug der Filterasche 1,1810 Barytsulfat = 0,8920 oder 98,61 Procent Essigäther.

b) 0,9140 Grm. gaben 1,193 schwefelsauren Baryt = 0,9011 oder 98,59 Procent.

II. Essigäther destillirt bei 77°—77,2° C., spec. Gew. 0,90313, löslich in 12—12½ Th. Wasser bei 17,5° C.

a) 0,9526 Grm. gaben 1,249 schwefelsauren Baryt = 0,9434 oder 99,03 Proc. Essigäther.

b) 1,0254 Grm. gaben 1,342 Barytsulfat = 1,0137 oder 98,85 Procent Essigäther.

c) 1,0052 Grm. gaben 1,3162 Barytsulfat = 0,9941 oder 98,89 Proc. Essigäther.

III. Essigäther destillirt bei 77°—77,3° C. spec. Gew. 0,90322, löslich in 12 Th. Wasser bei 17,5° C.

a) 0,9374 Grm. gaben 1,2242 schwefelsauren Baryt = 0,9246 oder 98,63 Procent.

b) 1,0135 Grm. gaben 1,3215 schwefelsauren Baryt = 0,9982 = 98,49 Proc. Essigäther.

Diese untersuchten Essigäther enthielten keinen Essigsäureamyläther, dessen Gegenwart den Siedepunkt und das specifische Gewicht erhöht und die Löslichkeit in Wasser vermindert. Es war bei der ursprünglichen Darstellung darauf Bedacht genommen, möglichst amylfreien Alkohol zu verwenden, auch zeigte sich im Verlaufe der Arbeiten in keinem Destillationsrückstande der leicht erkennbare Birnäthergeruch.

Alle Essigäther, die bei 74° C.—75° C. oder bei 78°—80° C. destillirten, zeigten bei der Barytanalyse nur einen Gehalt von 94—96 Procent.

Auf die Löslichkeit des Essigäthers in Wasser ist eine empirische Prüfungsmethode desselben gegründet, die bekanntlich darin besteht, dass man bestimmte Mengen des Aethers und Wassers in einem Glasrohre schüttelt und an der Trennungsfläche der geschüttelten Flüssigkeiten das gegenseitige Lösungsvermögen beobachtet. Diese Prüfungsweise empfiehlt sich durch ihre leichte und schnelle Ausführbarkeit für die Praxis so sehr, dass sie wohl verdient auf einen höheren Grad von Genauigkeit gebracht zu werden. Der Werth dieser Methode wird augenscheinlich bedeutend vermehrt, wenn durch Versuche nachgewiesen und festgestellt wird, welchen Einfluss die gewöhnlichen Beimengungen des Essigäthers auf die gegenseitige Löslichkeit mit Wasser haben. Die Umstände, die hier concurriren, gestatten es freilich nicht, dies Verfahren zu einem wirklich exacten zu machen. Es ist zunächst das nicht constante Verhältniss von Wasser und Alkohol in dem *Aether aceticus*, welches den Absorptionsquotienten verändert; ausserdem wirkt in dieser Richtung eine Beimengung von freiem Aether, essigsaurem Amyloxyd, freiem Amylalkohol und anderen Substanzen. Wenn hiernach auch darauf verzichtet werden muss, eine für alle Fälle gültige Tabelle über die Löslichkeit im Wasser aller unter dem Namen *Aether acetic.* vorkommenden Mischungen aufzustellen, so ist doch die Kenntniss des Verhaltens der häufigsten und wesentlichsten Beimengungen des Essigäthers nützlich.

Zu den Versuchen, deren Ziel die Ausmittelung der Löslichkeit verschiedener Mischungen von Essigäther mit Alkohol und Wasser war, habe ich mich eines Maassglases bedient, welches ge-

stattet, ein Hundertstel des Volumens mit Schärfe zu beobachten. Es würde eines complicirteren Apparates bedürfen, um Zehntelprocente des Volumens bestimmen zu können, und mir scheint, die Praxis bedarf desselben nicht. Es ist bequemer, gleiche Volumen Essigäther und Wasser zu nehmen, als gleiche Gewichtstheile: denn da die zu prüfenden Essigäther kein constantes specifisches Gewicht haben, so müsste man, um irgend genau zu experimentiren, jedes Mal eine Wägung machen.

Das Maassglas ist ein kalibrisches Glasrohr von 22 Centimeter Länge, à 1 Centimeter im Lichten Durchmesser, unten zugeschmolzen, der obere Rand umgelegt. Vom Boden bis zur Nullmarke und von hier bis 100 sind gleiche Volumen. Von 0 bis 50 sind Millimeter aufgetragen, die sich noch sehr deutlich ablesen lassen, halbe kann man noch ziemlich gut schätzen. Die Marken 0, 10, 20, 30, 40, 50 und 100 gehen rings um das Glas, wodurch das Ablesen an Sicherheit gewinnt. Beim Gebrauch handelt es sich zunächst darum, so viel Wasser einzugiessen, dass die Trennungsfläche desselben von dem vorsichtig aufgeschichteten Essigäther mit der Nullmarke genau zusammenfällt. Man nimmt lieber einen Tropfen zu wenig, giesst etwas Essigäther vorsichtig darauf und trägt mit einem Glasstabe den etwa fehlenden Tropfen nach. Man füllt dann Essigäther bis 100, setzt einen Kork auf und schüttelt anhaltend und vollständig durch.

In der Ruhe trennen sich die Flüssigkeiten sogleich, doch nicht sofort vollständig, es sinken noch kleine Bläschen Essigäther herab, die man vorher nicht leicht mit dem Auge entdeckt. Herr Hager macht schon auf diesen Umstand aufmerksam, doch habe ich nicht gefunden, dass die Differenz selbst nach mehreren Tagen sehr erheblich wäre. Bei den Versuchen, die ich angestellt habe, sind die Beobachtungen nach einer Stunde gemacht und ist eine Temperatur von 17,5° C. nach Möglichkeit inne gehalten. Je niedriger die Temperatur, desto grösser ist das Lösungsvermögen des Wassers für Essigäther. Eine kalte klare Lösung dieses Aethers trübt sich durch die Wärme der Hand.

Der angewandte Essigäther war der, dessen Analyse oben unter II. mitgetheilt ist und von dem ich eine ausreichende Menge

hatte. Ich habe denselben in runder Zahl als 99procentig angenommen. Was die Beimengung von 1 Proc. war, muss ich unentschieden lassen, eine Befeuchtung des essigsauren oder kohlensauren Kalis konnte ich nicht wahrnehmen. Dieser Essigäther gab in mehreren Versuchen fast genau 5 Volumprocente an Wasser ab. Das Volum der beiden Flüssigkeiten wird nach dem Durchschütteln etwas verringert, es reicht nicht mehr bis 100, auch wenn der Pfropfen vor dem Aufsetzen mit Essigäther befeuchtet wurde. Da die Volumvergrösserung des Wassers gemessen wird, so konnte diese Contraction unberücksichtigt bleiben.

Es wurden mit diesem Essigäther Mischungen dargestellt, die 2, 3, 4 etc. Gewichtsprocente Alkohol von verschiedenem Wassergehalt enthielten und in dem Maassglase geprüft. Es stellte sich heraus, dass die Volumvergrösserung des Wassers mit der Zahl der zugesetzten Gewichtsprocente Alkohol ziemlich genau zusammenfiel, so dass man mit dem Maassglase den Procentgehalt eines Essigäthers sofort findet, wenn man von der abgelesenen Zahl vier abzieht. Ein Essigäther, der z. B. 1 Vol. Wasser beim Schütteln um 10 Proc. vergrössert, enthält 6 Proc. Alkohol. Bei wenigen Procenten Alkohol ist es nicht bemerkbar, ob Alkohol von 0,810 0,830 oder 0,890 zugesetzt wird. Bei grösserm Alkoholgehalte verliert die eben angegebene Regel an ihrer Gültigkeit, der Gehalt an Wasser in der Mischung macht sich dann geltend und zwar so, dass die Volumvergrösserung des Wassers um so bedeutender ist, je mehr Wasser in der Mischung enthalten ist. Ein Gemisch z. B., welches 10 Proc. Alkohol von 0,810 enthielt, vergrösserte das Volumen des Wassers im Maassglase um ziemlich genau 14, mit Alkohol von 0,830 um 14,5 bis 15. Ein Zusatz von 20 Proc. Alkohol von 0,810 giebt 22, von 0,900 giebt 23,5—24 Proc. Volumvergrösserung. Man sieht indess an diesen wenigen mitgetheilten Versuchen, dass dies Verfahren für die Praxis immerhin ausreichend sein wird und man den Alkoholgehalt in der angegebenen Weise ziemlich genau ermitteln kann. Es liegt auf der Hand, dass die Gegenwart von freiem Aether und dergleichen Substanzen die Genauigkeit dieser Prüfungsweise beeinträchtigt. Eine gut ausgeführte Barytanalyse muss in allen Fällen, wo nicht andere

durch Baryt zersetzbare Aether zugegen sind, ein viel genaueres Resultat geben.

Es hatte Interesse, an einigen concreten Fällen den Werth der beiden Prüfungsmethoden zu erkunden. Ich verschaffte mir aus verschiedenen Quellen Essigäther, die in der That sehr verschiedener Qualität waren. Alle trugen freilich die Signatur *Aether acetic. Ph. Bor.* VI.

1) Essigäther aus einem pharmaceutischen Laboratorium, spec. Gew. 0,8885, kohlensaures Kali schwach feuchtend, Volumvergrösserung des Wassers 9 Procent; die Barytanalyse gab 91,72 Proc. Essigäther. Das Präparat enthielt ohne Zweifel freien Aether, was auch durch das leichte spec. Gewicht angedeutet wird.

2) Desgleichen, spec. Gewicht 0,891, kohlensaures Kali feuchtend, Volumvergrösserung des Wassers 14 Procent; die Barytanalyse zeigte einen Gehalt an Essigäther von 89,68 Procent.

3) Essigäther aus einer Droguenhandlung, spec. Gew, 0,892, Volumvergrösserung des Wassers 27 Proc., mit Baryt analysirt ergaben sich nur 68,87 Proc. Essigäther.

4) Desgleichen, spec. Gew. 0,9075, Volumvergrösserung des Wassers 16 Proc. Die Barytanalyse ergab 85,65 Proc. Essigäther. Dieser *Aether acetic. Ph. Bor.* VI. enthielt Essigsäureamyläther, der sich schon beim Verdampfen einer kleinen Menge zu erkennen gab.

5) Desgleichen, spec. Gew. 0,896, Volumvergrösserung des Wassers 31 Proc., enthielt nach der Barytanalyse 65,15 Proc. Essigäther.

6) Desgleichen, spec. Gew. 0,889, zeigte im Maassglase 38 Proc. Volumvergrösserung, die Barytanalyse ergab 61,03 Procent.

Man sieht, dass die schlechten Präparate noch schlechter waren, als die Bestimmung mit dem Maassglase erkennen liess; obgleich dies Zeugniss immerhin kein schmeichelhaftes war.

Freie Essigsäure kann man durch anhaltendes Schütteln des Präparates mit Wasser und Ueberschuss von kohlensaurem Baryt genau finden. Im wässrigen Filtrate hat man alle freie Essigsäure an Baryt gebunden, und kann sie leicht darin durch Schwefelsäure bestimmen."

Ueber einige Kohlenwasserstoffe aus Steinkohlentheer.

Von *Carl Schorlemmer*, Assistenten am chem. Laboratorium in Owens College zu Manchester.

(Eingesandt am 25. October 1862.)

Das zur Untersuchung dienende Material war ein Steinkohlentheer, der theils aus Cannelkohle von Wigan, theils aus gewöhnlicher Lancashire-coal auf die Weise dargestellt war, dass nur der Boden der Retorte zum Glühen erhitzt wurde, während der obere Theil so kalt als möglich gehalten war. Auf diese Weise wird nur wenig Gas und eine grosse Menge flüssiger Producte erhalten. Diese enthalten neben Benzol und Homologen eine bedeutende Menge der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}, die durch keine Säuren angegriffen werden. Man kann sie sehr leicht rein erhalten, indem man durch wiederholtes Behandeln mit conc. Schwefelsäure und Salpetersäure alle übrigen Stoffe entfernt.

In dem unter 150° siedenden Theile sind folgende Kohlenwasserstoffe enthalten.

1) *Amylwasserstoff*, C_5H_{12}.
Siedepunkt 39°—40°.

(Es gelang nicht, durch fractionirte Destillation den Siedepunkt zu erniedrigen.)

Spec. Gew. bei 17° C. 0,636.
Dampfdichte bei 91° 2,497.

2) *Caproylwasserstoff*, C_6H_{14}.
Siedepunkt 68°—70°.
Spec. Gew. bei 15,5° 0,678.
Dampfdichte bei 110° 3,03.

3) *Oenanthylwasserstoff*, C_7H_{16}.
Siedepunkt 98°—99°.
Spec. Gew. bei 17,5° 0,709.
Dampfdichte bei 150° 3,49.

Durch Behandeln mit Chlor entsteht daraus *Oenanthylchlorid*, $C_7H_{15}Cl$.

Siedepunkt 150°—152°.
Spec. Gew. bei 19° 0,891.

Wird durch alkoholische Lösung von Kaliumacetat, in geschlossenen Röhren bis 120° erhitzt, leicht zersetzt in Oenanthylacetat und Chlorkalium.

Aus dem essigsauren Oenanthyl erhält man durch Behandeln mit Kalilauge den Oenanthylalkohol. Mit Untersuchung dieser Verbindung bin ich jetzt beschäftigt.

Caprylwasserstoff, C_8H_{18}.
Siedepunkt 119°—120°.
Spec. Gew. bei 17,5° 0,719.
Dampfdichte bei 170° 3,98.

Daraus *Caprylchlorid*, $C_8H_{17}Cl$.
Siedepunkt 170°—172°.
Spec. Gew. bei 18° 0,892.

Angenehm nach Orangen riechende Flüssigkeit, die ebenfalls durch Behandeln mit Kaliumacetat leicht zersetzt wird.

Ausserdem erhielt ich noch höher siedende Chlorproducte in zu geringer Menge, um Verbindungen von constantem Siedepunkt darzustellen.

Mit Natrium behandelt wird *Oenanthylen* (95 — 100° Siedepunkt) und *Caprylen* erhalten.
Siedepunkt 115°—117°(?).
Dampfdichte 4,17.

Prof. Dr. J. U. Lerch. **Ueber Kohlenoxydkalium und die aus demselben darstellbaren Säuren.**

(Fortsetzung von Seite 631.)

III. Hydrocarboxylsäure.

Diese Säure erhielt Verf. bei Gelegenheit der Darstellung der Bihydrocarboxylsäure aus einer schon zum Theil veränderten schwarzen Masse.

Sie bildet lange rothbraune bis schwarze Nadeln, welche das Licht schwach grün und violett brechen. In Alkohol ist sie löslich, durch Wasser wird sie augenblicklich zersetzt, indem sie sich nach folgender Gleichung in Bihydrocarboxylsäure und Rhodizonsäure spaltet.

$$2(C_{10}H_6O_{10}) + 2H_2O = C_{10}H_8O_{10} + 2(C_5H_4O_6).$$

Analyse.

	Kohlenstoff.	Wasserstoff.
gefunden	42,13	2,44
berechnet	41,96	2,10

für die Formel $C_{10}H_6O_{10}$ typisch:

$$\left.\begin{matrix} H_2C_{10}O_6 \\ H_4 \end{matrix}\right\} O_4.$$

Es fehlte an Material zu weiteren Versuchen.

IV. Carboxylsäure.

Diese hat Verf. nicht im freien Zustand dargestellt. Ihre Salze bilden sich, wie früher mitgetheilt wurde, aus den Salzen der Trihydro- und Bihydrocarboxylsäure und wie Verf. glaubt annehmen zu dürfen, auch aus der Hydrocarboxylsäure durch Oxydation des radicalen Wasserstoffs. Die neutralen Salze dieser Säure enthalten keinen Wasserstoff, und es lässt sich aus deren Analyse schliessen, dass der Säure die Zusammensetzung $C_{10}H_4O_{10}$ zukommt.

Bei Versuchen, die Säure aus ihren Salzen abzuscheiden [1], wurde statt ihrer Rhodizonsäure erhalten.

$$C_{10}H_4O_{10} + 2H_2O = 2(C_5H_4O_6.)$$

V. Rhodizonsäure.

Sie krystallisirt aus der mit Salzsäure versetzten wässrigen Lösung des carboxylsauren Kalis in farblosen harten, oft $^1/_2$ Zoll und darüber langen, platten, rhombischen Prismen. In Wasser und Alkohol löst sie sich zu farblosen Flüssigkeiten. Die wässrige Lösung färbt sich beim Erwärmen gelb und beim Kochen morgenroth, wie eine saure chromsaure Kalilösung, beim Abkühlen verschwindet die Farbe allmälig wieder vollständig. Die weingeistige Lösung wird selbst beim Kochen nur etwas gelb gefärbt.

Die wässrige Lösung reagirt sauer. — Die lufttrockne Säure bleibt im Vacuum unverändert. Bei 100° werden die Krystalle unter Wasserverlust schwarz. Höher erhitzt erweichen sie, blähen sich auf und zersetzen sich unter Bildung eines geringen stark sauren Sublimats von gelber Farbe. Rückstand poröse Kohle.

---

1) Verf. glaubt, die Säure würde sich darstellen lassen, wenn man statt Wasser Alkohol zur Lösung der carboxylsauren Salze anwendete.

An der Luft werden die Krystalle zuerst schmutziggelb, dann braunroth, indem Ammoniak darauf einwirkt.[1]) Die Haut wird von der Rhodizonsäure wie von den früheren Säuren braun gefärbt.

Analyse der im Vacuum getrockneten Säure.

	Kohlenstoff.	Wasserstoff
gefunden	33,17	3,21
berechnet	33,70	3,37

für die Formel $C_5H_6O_7$.

Analyse der bei 100° getrockneten Säure.

	Kohlenstoff.	Wasserstoff.
gefunden	37,38	2,76
berechnet	37,50	2,50

für die Formel $C_5H_4O_6$.

Die farblose Säure unterscheidet sich demnach von der schwarzen bei 100° getrockneten durch den Wassergehalt:

$$\left.\begin{matrix}C_5HO_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_3 + H_2O \text{ und } \left.\begin{matrix}C_5HO_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_3.$$

Die Salze der Rhodizonsäure wurden grösstentheils schon früher beschrieben. Sie bilden sich aus den carboxylsauren Salzen durch Aufnahme von Wasser und aus den hydro-, bihydro- und trihydrocarboxylsauren Salzen auf dieselbe Weise unter gleichzeitiger Oxydation. Sie entstehen aus diesen Verbindungen immer, wenn diese mit Luft und Wasser in Berührung kommen. Ebenso bilden sie sich aus der ursprünglichen schwarzen Masse. Das Silbersalz ist ein dunkelrother krystallisirter Niederschlag. Ein mit der Säure und Bleizucker dargestelltes dunkelrothes Bleisalz ergab bei den Analysen folgende Zusammensetzung:

$$\left.\begin{matrix}C_5HO_3\\Pb_3\end{matrix}\right\}O_3 + 2\left(\left.\begin{matrix}Pb\\H\end{matrix}\right\}O\right)$$

VI. Oxycarboxylsäure.

Diese Säure wird bei der Oxydation der oben genannten Carboxylsäuren mit Chlor, Brom, Salpetersäure etc. gebildet.

---

1) Tränkt man mit der Lösung feines Filtrirpapier, so erhält man ein sehr empfindliches Reagenspapier, welches Ammoniak noch deutlich anzeigt, wenn die anderen Reagentien ohne Wirkung bleiben. Es wird je nach Menge gelb, roth bis dunkel schwarzroth gefärbt.

Darstellung. Krystalle von Tri- oder Bihydrocarboxylsäure werden mit starker Salpetersäure übergossen, es tritt unter Stickoxydentwicklung heftige Reaction ein, die Krystalle verschwinden und in kurzer Zeit erstarrt die farblose Flüssigkeit zu einer weissen Krystallmasse. Oder man übergiesst die Krystalle der Trihydrocarboxylsäure in einem Röhrchen mit Wasser und leitet Chlor ein. Aus der farblosen Flüssigkeit scheiden sich beim Verdunsten im Vacuum Krystalle aus. In beiden Fällen reicht blosses Waschen mit Wasser oder Weingeist hin, die Krystalle vollkommen rein zu erhalten.

Eigenschaften. Sie sind farblos, durchsichtig, hart und mitunter so gross, dass sie mit blossem Auge als schief-rhombische Prismen erkannt und bestimmt werden können, in ammoniakfreier Luft unveränderlich. Bei 100° wird die Säure braunroth und löst sich dann mit kirschrother Farbe in Wasser, diese Lösung liefert beim Abdampfen Krystalle von Bihydrocarboxylsäure. In Alkohol und Aether, nicht in kaltem Wasser, sehr schwer löslich. Die Lösung reagirt kaum sauer. In heissem Wasser zersetzt sie sich wie bei 100° unter Gasentwicklung (Verf. glaubt Sauerstoff). In verdünnter Salpetersäure löst sie sich auf.

Analyse der im Vacuum getrockneten Säure.

	Kohlenstoff.				Wasserstoff.			
	I	II	III	IV	I	II	III	IV
gefunden	23,19	23,44	22,91	23,33	5,01	5,17	5,28	5,55
berechnet		23,34				5,06		

für die Formel $C_{10}H_{26}O_{23}$.

Verbindungen der Säure wurden nicht untersucht, aber die Umsetzung der Säure in Bihydrocarboxylsäure erscheint dem Verf. als Berechtigung zu der Annahme von C_{10} in dem Molekül der Säure. Ihre Bildung und Umsetzung drückt er in folgenden Gleichungen aus:

$$C_{10}H_8O_{10} + 4O + 9H_2O = C_{10}H_{26}O_{23} \text{ und}$$
$$C_{10}H_{26}O_{23} - 4O - 9H_2O = C_{10}H_8O_{10}.$$

VII. Krokonsäure.

Sie bildet sich aus den carboxylsauren und rhodizonsauren Verbindungen durch Spaltung des Moleküls der Carboxylsäure oder

durch Austritt von Wasserbestandtheilen aus der Rhodizonsäure. Die Umwandlung geht bei Luftzutritt unter Mitwirkung von Alkalien in kurzer Zeit von Statten.

Aus der Analyse des Silbersalzes geht hervor, dass die Krokonsäure keinen radicalen Wasserstoff enthält und dass sie polymer mit der Carboxylsäure ist.

Analyse des Silbersalzes.

	Kohlenstoff.	Silber.
gefunden	16,82	60,57
berechnet	16,85	60,68

für die Formel $C_5Ag_2O_5$.

VIII. Hydrokrokonsäure.

Darstellung. Verf. erhielt diese Säure durch Behandeln von krokonsaurem Kali mit Jodwasserstoff in einer zugeschmolzenen Röhre. Die erhaltene braune Flüssigkeit wurde in alkoholische Kalilösung gegossen, wobei sich hydrokrokonsaures Kali als schmutzigrother Niederschlag abschied. Dieser wurde gewaschen, in heissem Wasser gelöst und im Vacuum der Verdunstung überlassen. Es bildeten sich kermesrothe Nadeln, welche das Licht blau und violett reflectirten, in Alkohol unlöslich, in Wasser leicht löslich sind. Die Lösung ist blutroth und zersetzt sich beim Stehen an der Luft indem daraus unter theilweiser Entfärbung krokonsaures und in kleiner Menge oxalsaures Kali auskrystallisiren. Besonders rasch geht diese Zersetzung bei Anwesenheit von Alkalien vor sich.

Die freie Säure erhält man durch Zersetzung des Kalisalzes mit einer Säure, Ausziehen mit Aetherweingeist und Verdunsten als gelbbraunen klebrigen Rückstand, der sich in Wasser, Alkohol und Aether leicht zu stark sauer reagirenden Flüssigkeiten löst.

Die Salze der Hydrokrokonsäure sind alle mehr oder weniger roth gefärbt und werden bei Gegenwart von Alkalien in krokonsaure umgewandelt. Die der Alkalien sind in Wasser leicht löslich.

Analyse des Kalisalzes.

	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Kalium.
gefunden	27,02	1,13	35,16
berechnet	27,22	0,91	35,57

Das Barytsalz, ein schön päonienrother krystallinischer Niederschlag, in Wasser und Essigsäure nicht, in Salzsäure leicht löslich, beim Erwärmen Krystalle von krokonsaurem Baryt abscheidend.

Analyse des Barytsalzes.

	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Baryum.
gefunden	21,25	0,76	48,40
berechnet	21,51	0,72	49,10

für die Formel $C_5H_2Ba_2O_5$.

Das Bleisalz ist ebenfalls ein rother Niederschlag, der durch Fällen mit essigsaurem Blei dargestellt und bei 100° getrocknet wurde. Die erhaltene Menge reichte nur zur Bleibestimmung hin, welche 58,95 Blei ergab, während die Formel $C_5H_2Pb_2O_5$ 59,31 Proc. verlangt.

Aus den Resultaten der Untersuchung genannter Salze ergibt sich die Zusammensetzung der freien Säure zu $C_5H_4O_5$, d. i. Krokonsäure, zu welcher 2 Atome Wasserstoff hinzugetreten sind. Verf. giebt ihr daher die typische Formel:

$$\left.\begin{matrix} H_2C_5O_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2$$ [1].

IX. Hydrothiokrokonsäure.

Verf. erhielt beim längeren Einleiten von Schwefelwasserstoff in krokonsaure Kali- oder Bleioxydlösung unter Abscheidung von Schwefel eine rothgelb gefärbte Flüssigkeit, aus der sich beim Stehen und Abdampfen noch weiter Schwefel abschied.[2]) Aus der Flüssigkeit vom Bleisalz setzten sich bei der Concentration wenige

---

1) Verf. vermuthet, dass auch eine Hydrorhodizonsäure existirt, da er im Laufe der Untersuchung Säuren erhielt, deren Zusammensetzung mit der Formel $C_5H_6O_6$ übereinstimmte. Wie aus der Carboxylsäure einmal Krokonsäure, das andere Mal Rhodizonsäure entstehe, so könne sich aus Bihydrocarboxylsäure bald Hydrokrokonsäure, bald Hydrorhodizonsäure bilden.

2) Verf. vermuthet, dass die rothgelbe Flüssigkeit die Lösung einer Hydrobithiokrokonsäure $\left.\begin{matrix} H_2C_5O_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} S_2$ sei, die sich in die Hydrothiokrokonsäure umwandelt.

kleine gelb gefärbte Krystalle ab und endlich trocknete sie zu einer rothgelben gummiartigen Masse ein. Diese ist die zu den folgenden Versuchen verwendete Hydrothiokrokonsäure.

Eigenschaften. In Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich bildet sie rothgelbe Flüssigkeiten von stark saurer Reaction. Mit Alkalien bildet sie leicht lösliche in granatrothen Nadeln krystallisirende Salze. Mit andern Basen entstehen roth gefärbte Niederschläge. Das Silbersalz lässt sich wegen rascher Abscheidung von Schwefelsiber nicht darstellen. Beim Behandeln mit den freien Alkalien wird der Schwefel (und Wasserstoff) leicht entzogen, indem sich krokonsaure Salze bilden. Die Salze lassen sich selbst nicht ohne Zersetzung umkrystallisiren.

Analyse des Bleisalzes.

	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Blei.	Schwefel.
gefunden	16,54	0,78	57,30	8,31
berechnet	16,44	0,55	56,71	8,77

für die Formel $C_5H_2Pb_2SO_4$

typisch schreibt es der Verf.;

$$\left.\begin{matrix} H_2C_5O_3 \\ Pb_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O \\ S. \end{matrix}$$

Verf. konnte ferner ein saures orangegefärbtes Barytsalz darstellen, welches nach der Analyse 30,11 Barynm enthielt, die Formel $C_5H_3BaSO_4$ verlangt ebensoviel. Er leitet aus diesen Ergebnissen folgende typische Formel für die freie Säure ab:

$$\left.\begin{matrix} H_2C_5O_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} S \\ O \end{matrix}$$

X. Oxykrokonsäure.

(Will's Leuconsäure.)[1]

Diese Säure bildet sich durch Einwirkung von Chlor oder Salpetersäure auf Krokonsäure oder krokonsaure Salze.

Eigenschaften. Sie bildet einen dicken farblosen Syrup, welcher gummiartig eintrocknet. Bei 100° wird sie nicht verändert,

1) Ann. Chem. Pharm. CXVIII, 184.

bei höherer Temperatur wird sie unter Gelbfärbung in Krokonsäure übergeführt, ebenso durch Reductionsmittel. Durch Schwefelwasserstoff bildet sich Hydrothiokrokonsäure. Beim Behandeln mit Zink wird Hydrokrokonsäure, mit Schwefelammonium wird krokonsaures Ammoniak erzeugt. Bezüglich ihrer Zersetzbarkeit zeigt sie ein ähnliches Verhalten wie Oxycarboxylsäure. Mit Basen bildet sie weisse oder blassgelbe Salze, welche unbeständig sind und besonders bei Gegenwart von Alkalien leicht wieder in krokonsaure Salze umgewandelt werden.

Bei der Zersetzung des oxykrokonsauren Kalis mit Aetzkali bildet sich nebenbei eine geringe Menge eines schwarzen Salzes (wie Verf. glaubt bihydrocarboxylsaures Kali) oxalsaures Kali und und ein anderes farbloses krystallisirtes Kalisalz.

Verf. hat wegen der leichten Zersetzbarkeit der Salze bei deren Analysen meist keine übereinstimmenden Resultate erhalten. Nur das Bleisalz gab einigermassen befriedigende Zahlen, die mit denen übereinstimmen, welche Will bei der Analyse des leuconsauren Blei's erhalten hat.

Analyse des Bleisalzes.

	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Blei.
gefunden	11,38	1,16	60,14
berechnet	11,55	0,96	59,77

für die Formel $C_5H_5Pb_3O_9$.

Hiernach und nach der Untersuchung von Will kommt der Oxykrokonsäure (Leuconsäure) die Formel $C_5H_8O_9$ zu. Sie ist nach Will eine dreibasische Säure. Ihre Bildung aus der Krokonsäure geht in der Art von Statten, dass zu dieser 1 Atom Sauerstoff und 3 Moleküle Wasser hinzutreten.

Verf. schliesst seine Abhandlung mit einer Tabelle, in welcher er drei Reihen von Säuren zusammenstellt: Carboxylsäuren, Krokonsäuren und Rhodizonsäuren, wie folgt:

Aus dem Kohlenoxydkalium $C_{10}K_{10}O_{10}$ welches als

$$\left.\begin{matrix} K_6C_{10}O_6 \\ K_4 \end{matrix}\right\} O_4$$

betrachtet werden kann, leiten sich ab:

Die Carboxylsäuren	ihnen entsprechende Krokonsäuren	und Rhodizonsäuren
$\left.\begin{matrix}H_6C_{10}\Theta_6\\H_4\end{matrix}\right\}\Theta_4$ Trihydrocarboxylsäure.	—	
$\left.\begin{matrix}H_4C_{10}\Theta_6\\H_4\end{matrix}\right\}\Theta_4$ Bihydrocarboxylsäure.	$\left.\begin{matrix}H_2C_5\Theta_3\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$ Hdydrokrokonsäure $\begin{matrix}H_2C_5\Theta_3\\H_2\end{matrix}\begin{matrix}\Theta\\S\end{matrix}$ Hydrothiokrokonsäure. $\left.\begin{matrix}H_2C_5\Theta_3\\H_2\end{matrix}\right\}S_2$ Hydrobithiokrokonsäure.	$\left.\begin{matrix}H_2C_5H\Theta_3\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_3$? Hydrorhodizonsäure.
$\left.\begin{matrix}H_2C_{10}\Theta_6\\H_4\end{matrix}\right\}\Theta_4$ Hydrocarboxylsäure.	—	
$\left.\begin{matrix}C_{10}\Theta_6\\H_4\end{matrix}\right\}\Theta_4$ Carboxylsäure.	$\left.\begin{matrix}C_5\Theta_3\\H_2\end{matrix}\right\}S_2$ Krokonsäure. $\left.\begin{matrix}C_5\Theta_3\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$? Thiokrokonsäure.	$\left.\begin{matrix}C_5H\Theta_3\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$ Rhodizonsäure.

Hierzu kommen noch die:

$C_{10}H_{26}\Theta_{23}$ Oxycarboxylsäure und $C_5H_8\Theta_9$ Oxykrokonsäure oder Leuconsäure.

Zur Kenntniss der Cermetalle.

Von *M. Holzmann.*

(Eingesandt am 30. October 1862.)

In einer früheren Notiz[1]) habe ich ein Doppelsalz beschrieben, das ein Atom Platinchlorid auf zwei Atome Cerchlorür enthält. Von entsprechender Zusammensetzung ist das Salz, in welchem auf ein Atom Goldchlorid drei Atome Cerchlorür kommen. Es steht demnach ebenfalls in Widerspruch mit dem von Bonsdorff[2]) untersuchten Magnesium-Gold-Doppelchlorid, welches die Zusammensetzung $MgCl,AuCl_3$ zeigt. —

1) Journ. f. pract. Chemie: LXXXIV, 76.

2) Gmelins Handbuch: III, p. 681.

Man erhält das Salz, wenn man die Mischung concentrirter Lösungen von Cerchlorür und Goldchlorid einige Tage lang über geschmolzenem Chlorcalcium stehen lässt, und die hierauf abgesetzten Krystalle zwei oder dreimal aus wenig Wasser umkrystallisirt. Es bildet gelbe, durchsichtige Krystalle, die in feuchter Luft mit ausserordentlicher Schnelligkeit zerfliessen, über Aetzkali nach längerer Zeit verwittern, weit unter 100° C. in ihrem Krystallwasser schmelzen und auch in absolutem Alkohol leicht löslich sind. Obgleich das Salz so hygroscopisch ist, dass es beim Stehen über krystallisirtem Chlorcalcium Wasser demselben entzieht und bald zerfliesst, besitzt es doch eine so grosse Krystallisationsfähigkeit, dass selbst auf einem Uhrglase wohlausgebildete Krystalle erhalten werden können, die eine Länge von mehr als einem Centimeter und eine Dicke von einigen Millimetern erreichen.

Zur Analyse wurde das Salz über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet.

1) 1,3678 grm. in Wasser gelöst und mit schwefliger Säure behandelt, gaben 0,3682 grm. Gold; das Filtrat gab nach dem Neutralisiren, Fällen mit oxalsaurem Ammoniak und Glühen des oxalsauren Ceroxyduls 0,3272 grm. Ceroxyduloxyd.

2) 1,4895 grm. gaben mit schwefliger Säure 0,4 grm. Gold; das durch Salpetersäure angesäuerte Filtrat lieferte mit salpetersaurem Silber 1,787 grm. Chlorsilber. Durch Entfernung des überschüssigen Silbers mittelst Salzsäure, Neutralisiren und Fällen mit oxalsaurem Ammoniak wurden nach dem Glühen des Niederschlags noch 0,3467 grm. Ceroxyduloxyd erhalten.

Diese Zahlen entsprechen der Formel:

$$3CeCl,AuCl_3 + 20HO.$$

	berechnet		gefunden I	gefunden II
Au	197	27,06	26,92	26,86
3Ce	138	18,96	19,42	18,90
6Cl	213	29,26	—	29,68
20HO	180	24,72	—	—
	728	100,00		

Her Dr. Lang hat dieses Salz krystallographisch untersucht. Der Zerfliesslichkeit wegen musste es jedoch in einer zugeschmol-

zenen Glasröhre bestimmt werden, und es war daher nur eine annähernde Messung möglich. Auch das oxalsaure Ceroxydul, sowie ein gemischtes Oxalat des Lanthans und Didyms sind vom Dr. Lang gemessen, und füge ich dessen Angaben hier bei:

„Die Krystalle des Salzes $3CeCl,AuCl_3 + 20 aq.$ gehören wahrscheinlich dem monoklinoëdrischen Systeme an und können betrachtet werden als Combinationen eines verticalen Prismas (110) eines Klinodomas (101) und des Flächenpaares (010), welches parallel der Symmetrie-Ebene ist. Der Winkel 110 . 010 ist ungefähr 65° und der Winkel der geneigten Axen beiläufig 110°. In der Symmetrieebene macht eine der optischen Elasticitätsaxen mit der Axe c einen Winkel von 26° und mit der Axe a einen Winkel von 110°—26° = 84°, was für ein Krystallsystem mit geneigten Axen spricht.

Die Krystalle zeichnen sich, durch die Flächen (101) betrachtet, durch einen bedeutenden Dichroïsmus aus, indem die Schwingungen parallel zur vorher bestimmten Elasticitätsaxe dunkel orangeroth, die senkrecht darauf gelbgrün gefärbt sind.

Die Krystalle des oxalsauren Ceroxyduls ($CeO,C_2O_3 + 8 aq.$) gehören dem monoklinoëdrischen Systeme an und sind Combinationen der Flächen (110), (010), (001), (111). Die Krystalle sind meist in der Richtung einer Zonenaxe verlängert. Die Elemente

$$a : b : c = 1,1165 : 1 : 1,2170$$
$$ac = 114° 46'$$

ergeben sich aus den folgenden Messungen:

	beobachtet.	berechnet.
110 . 110	= 88° 50′	88° 46′
110 . 010	= 45° 37′	—
001 . 111	= 69° 36′	69° 32′
111 . 110	= 37° 53′	—
110 . 001	= 72° 35′	—
111 . 110	= 100° 18′	99° 53′
111 . 111	= 87° 11′	86° 46′
111 . 010	= 46° 34′	46° 37′.

„Das oxalsaure Lanthan und Didym ist isomorph der entsprechenden Cerverbindung, wie sich aus den nachfolgenden beobachteten Winkeln ergiebt:

110 . 010 = 45° 22′
1̄11 . 001 = 70° 31′
1̄10 . 001 = 72° 16′.

Auch waren die Krystalle Combinationen derselben Flächen:
(010) (001) (110) (1̄11),
nur war die Fläche (001) vorherrschender."

Bei der Darstellung reiner Cerverbindungen[1]) erhält man durch Glühen der oxalsauren Ceritoxyde mit Magnesia alba ein braunes Pulver, das sich in kochender concentrirter Salpetersäure mit dunkelrother Farbe löst. Fällt man die beim Auswaschen des basisch schwefelsauren Ceroxyduloxyds erhaltene Flüssigkeit (die neben Cer nur geringe Mengen von Lanthan und Didym enthält) durch Oxalsäure, und unterwirft man diese oxalsauren Salze der ebenerwähnten Behandlung, so erhält man eine nur schwach gelb gefärbte Lösung und fast sämmtliches Ceroxyduloxyd bleibt selbst nach anhaltendem Kochen ungelöst zurück. Dasselbe findet noch auffallender statt bei Anwendung von reinem oxalsauren Ceroxydul. Das Ceroxyduloxyd bleibt ebenfalls zum grössten Theil unlöslich, wenn man zu dem reinen Cersalze die halbe oder sogar die gleiche Gewichtsmenge von oxalsaurem Lanthan und Didym bringt und wenn man auch die Oxalate und die Magnesia durch Zusammenreiben mit Wasser wohl mengt. Vermischt man dagegen die Lösung eines reinen Cersalzes mit einer Lösung von etwa der halben Gewichtsmenge Lanthan und Didym und fällt die Flüssigkeit durch Oxalsäure, oder löst man die gemischten Oxalate in concentrirter Salpetersäure und schlägt sie zusammen durch Wasser wieder nieder, so erhält man nach dem Glühen mit Magnesia ein Gemisch von Oxyden, das sich vollständig in Salpetersäure löst.

Dieses Verhalten beweist also, dass zu der mehrfach erwähnten Trennungsmethode nicht allein die Gegenwart einer bedeutenden Menge von Lanthan und Didym neben dem Cer nöthig ist, sondern dass auch die Oxalate sich in einem so innigen Grade der Mischung befinden müssen, als nur durch vorhergehende Ueberführung in den flüssigen Zustand erreichbar zu sein scheint.

---

1) Journ. f. pract. Chemie; LXXV, 321.

Bei Verfolgung meiner Untersuchungen über die Cermetalle bin ich zu einer neuen Trennungsmethode des Lanthans und Didyms geführt worden, welche weit bequemer und schneller zum Ziele führt, als die bisher allein brauchbare Mosander'sche.

Löst man nämlich die oxalsauren Salze in mässig starker warmer Salpetersäure, so krystallisirt beim Erkalten ein dunkelamethystrothes Salz aus, während die Mutterlauge fast farblos ist. Durch Fällen dieser letzteren mit Wasser oder verdünntem Ammoniak, und durch drei- oder viermalige Wiederholung des Lösens, Auskrystallisirens und Fällens, erhält man ein oxalsaures Lanthan, das nur noch Spuren von Didym hält, da es nach starkem Glühen vor der Glasbläserlampe ein schwach gelblich gefärbtes Oxyd hinterlässt. Eine öfters wiederholte Behandlung dieses Salzes liefert das Lanthan rein. Bei vorwärts schreitender Reinheit ist es vortheilhaft eine schwächere Säure und höhere Temperatur beim Lösen anzuwenden. Man kann sich auf diese Weise in wenigen Tagen eine Menge reinen Lanthans verschaffen, deren Bereitung nach der Mosander'schen Methode mindestens eben so viele Wochen erfordern würde.

Durch Umkrystallisiren des zuerst ausgeschiedenen amethystrothen Salzes aus Salpetersäure, wird die Farbe desselben dunkler und der Gehalt an Lanthan geringer. Bisher gab es keine Probe, um die Gegenwart kleiner Mengen von Lanthan im Didym nachzuweisen, die Spectralanalyse wird sich aber jedenfalls auch hier mit Sicherheit anwenden lassen. Ich beabsichtige daher, die Untersuchungen über die Verbindungen des Didyms und namentlich das Atomgewicht desselben einer Revision zu unterwerfen; sowie auch die Angaben R. Hermann's[1]) über die Existenz eines Lanthan und Didymsuperoxydes von aussergewöhnlicher Zusammensetzung ($La_{64}O_{65}$ und $Di_{32}O_{33}$) zu prüfen.

---

1) Journ. f. pract. Chemie: LXXXII, 385.

Dr. E. Frankland. **Ueber eine neue Reihe von organischen Verbindungen, welche Bor enthalten.**

J. chem. soc. London XV, 363.

Schon im 4. Jahrgang dieser Zeitschrift, S. 608, wurde mitgetheilt, dass Frankland und Duppa durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Borsäureäther eine Verbindung von der Zusammensetzung

$$Bo''' \, (C_2H_5)_3$$

Bortriäthyl

erhalten haben. Frankland hat jetzt weitere Mittheilungen über andere Bortriäthylverbindungen gemacht, aus welchen wir das Wesentliche hier folgen lassen.

Verf. versuchte zunächst, den Sauerstoff in der wasserfreien Borsäure gegen Aethyl auszutauschen, indem er auf fein gepulvertes Borsäureanhydrid sowohl Zinkäthyl als auch Zinknatriumäthyl einwirken liess. Es trat keinerlei Reaction ein, wie Verf. meint, wegen Unlöslichkeit des Borsäureanhydrids in der umgebenden Flüssigkeit.

Es wurde deshalb statt des Anhydrids der Borsäureäther angewendet.

Die *Darstellung des Borsäureäthers* geschah nach der von H. Rose [1] angegebenen Reaction. Verf. fand es am vortheilhaftesten, 2 Gewichtstheile getrockneten Borax mit 3 Theilen äthylschwefelsaurem Kali zu destilliren. 3 Pfd. dieser Mischung wurden im Sandbad allmälig so lange erhitzt, als noch flüchtige Producte gebildet wurden. Das bei mehreren Operationen erhaltene rohe Destillat wurde mit ungefähr einem Viertel seines Gewichts geschmolzenem Chlorcalcium zusammengebracht und so lange geschüt-

1) Pogg. Ann. XCVIII, 245.

telt, bis vollständige Lösung eingetreten war. Die Flüssigkeit trennte sich so in 2 Schichten, deren untere eine weingeistige Lösung von Chlorcalcium darstellte, während die obere fast allen Borsäureäther mit einer geringen Menge Alkohol enthielt. Die letztere wurde abgehoben und der Destillation unterworfen. Sie begann bei 85° zu sieden, aber das Thermometer stieg sehr rasch auf 118° und von da an bis zu 125° ging der grösste Theil der Flüssigkeit über, und diese wurde zu den Versuchen angewendet. In der Retorte blieb eine dicke ölige Flüssigkeit, welche dem Verf. ein saurer Borsäureäther zu sein scheint [1]).

Einwirkung von Zinkäthyl auf Borsäureäther. Beim Zusammenbringen der beiden Substanzen stellte sich allmälig eine bedeutende Temperaturerhöhung ein und es entwickelte sich zu gleicher Zeit ein sehr durchdringender, eigenthümlicher Geruch von dem Dampfe eines flüchtigen Körpers, welcher sich nicht selten entflammte, wenn der Stopfen von der Flasche genommen wurde. Einige Vorversuche ergaben, dass der flüchtige Körper ohne Zersetzung destillirt werden konnte und sich weder mit Wasser vermischte, noch bemerkbar zersetzt wurde. Er entzündete sich von selbst und brannte mit grüner Flamme, so dass man auf einen Borgehalt zu schliessen berechtigt war. Wie die Analyse ergab, war der flüchtige Körper das Bortriäthyl.

Zur *Darstellung des Bortriäthyls* in grösserer Menge wurden mehrere Unzen Borsäureäther in eine geräumige Flasche gebracht und diese mit einem doppelt durchbohrten Kork geschlossen. In die eine Oeffnung wurde ein Thermometer so eingesetzt, dass es in die Flüssigkeit reichte. Durch die andere Oeffnung wurde ein kurzes Glasrohr von $^1/_4$ Linie Durchmesser gesteckt und durch dieses mittelst einer Pipette in kleinen Mengen Zinkäthyl einfliessen lassen. Vor jedem neuen Zusatz von Zinkäthyl liess man die Temperatur wieder auf die ursprüngliche sinken und hatte so ein Mittel,

1) Bei dem Erhitzen der beiden Salze destillirt neben dem Borsäureäther eine grosse Menge Alkohol über, den Rose durch Destillation zu entfernen vorschlägt. Nach des Verf. Erfahrung wird dabei noch viel Borsäureäther zersetzt. Er konnte durch sein Verfahren, den Alkohol durch Chlorcalcium wegzunehmen, die Ausbeute an Aether sehr vermehren.

das Ende der Reaction zu erkennen, wenn bei weiterem Zusatz keine Temperaturerhöhung mehr stattfand. Dieser Zeitpunkt trat erst ein, als ein grosser Ueberschuss von Zinkäthyl zugefügt worden war. Der Inhalt der Flasche wurde hierauf in einem Oelbad der Destillation unterworfen. Bei 94° trat Sieden ein und bis zu 140° war eine beträchtliche Quantität einer farblosen Flüssigkeit überdestillirt. Die Operation wurde dann unterbrochen und beim Abkühlen erstarrte der Rückstand im Destillationsgefäss zu einer Masse grosser Krystalle von Zinkäthylat und Zinkäthyl.

Bei der Rectification fing die Flüssigkeit bei 70° an zu sieden, aber das Quecksilber stieg rasch auf 95°, und bei dieser Temperatur gingen zwei Drittel der ganzen Menge über. Das so gesammelte Destillat zeigte bei der folgenden Destillation einen constanten Siedepunkt.

Analyse. Die Verbrennung dieser Flüssigkeit, so wie der übrigen nachfolgenden Borverbindungen mit Kupferoxyd bot einige Schwierigkeiten dar, indem sich einerseits etwas Borsäure mit den Wasserdämpfen verflüchtigte und die Wasserstoffbestimmung erhöhte, andererseits von der zurückbleibenden geschmolzenen Borsäure etwas Kohlenstoff eingeschlossen und der Oxydation entzogen wurde. Doch waren die so entstandenen Fehler nicht so gross, dass die erhaltenen Zahlen einen Zweifel über die wahre Zusammensetzung aufkommen liessen.

Zur Bestimmung des Borgehalts wurde die Substanz in zugeschmolzenen Röhren mit concentrirter Salpetersäure bei 100° vollständig oxydirt und so die ganze Menge des Bors in Borsäure übergeführt. Diese konnte übrigens nicht ohne einen Verlust von 15 bis 20 Proc. durch Abdampfen gewonnen werden. Nach verschiedenen Versuchen fand Verf., dass nach Zusatz einer bekannten Menge von Magnesia im Ueberschuss die Flüssigkeit eingedampft werden konnte, ohne einen grössern Verlust von Bor als 0,2 Proc. des Gehalts der zu analysirenden Verbindung herbeizuführen.

	Im Mittel		
	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Bor.
gefunden	73,15	15,61	11,08
berechnet	73,55	15,42	11,03

für die Formel $BoC_{12}H_{15}$, welcher der Verf. folgende Form giebt:

$$Bo\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right.$$

Er denkt sich diese Verbindung in der Weise entstanden, dass an die Stelle der 3 Aequivalente Sauerstoff in dem Borsäureanhydrid (BoO_3) 3 Aequivalente Aethyl getreten seien, was folgende Gleichung versinnlichen soll.

$$\underset{\text{Borsäureäther.}}{2\,Bo\left\{\begin{matrix}C_4H_5O_2\\C_4H_5O_2\\C_4H_5O_2\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Zinkäthyl.}}{3\,Zn\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right.} = \underset{\text{Boräthyl.}}{2\,Bo\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Zinkäthylat.}}{6\,O_2\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\Zn\end{matrix}\right.}$$

Das bei diesem Process entstehende Zinkäthylat vereinigt sich mit Zinkäthyl zu der oben erwähnten krystallisirten Verbindung, deshalb ist ein so grosser Ueberschuss von Zinkäthyl erforderlich gewesen, um die Reaction zu Ende zu führen.

Eigenschaften des Bortriäthyls. Farblose bewegliche Flüssigkeit von stechendem Geruch, die Schleimhäute stark angreifend und zu Thränen reizend. Spec. Gew. bei 23° = 0,6961. Siedepunkt 95°. Dampfdichte nach Gay-Lussac bestimmt = 3,4006 (berechnet 3,38244). Die Dampfdichte nimmt bedeutend zu bei Temperaturen, die in der Nähe des Siedepunkts liegen. Eine Bestimmung bei 132° ergab 3,5979, auf solche bei 101,6° = 3,757.

Das Bortriäthyl ist unlöslich in Wasser und wird bei längerer Berührung damit nur sehr langsam zersetzt. Von Jod wird es bei 100° kaum angegriffen. Auf concentrirter Salpetersäure schwimmt es einige Minuten ohne Veränderung, aber plötzlich entsteht eine lebhafte Einwirkung unter Abscheidung von Borsäurekrystallen. Sein Dampf bildet an der Luft bläulichweisse Dämpfe, die, wenn man im Dunkeln beobachtet, von einer leckenden blauen Flamme aufsteigen. Die Flüssigkeit entzündet sich an der Luft von selbst und brennt mit einer prächtig grünen, etwas russenden Flamme. Mit reinem Sauerstoff entsteht eine Explosion. Vor Luft geschützt ist sie beständig: eine Quantität, welche zwei Jahre in einer zugeschmolzenen Röhre aufbewahrt worden war, zeigte keinerlei Veränderung.

Wird Bortriäthyl über Quecksilber mit starker Salzsäure auf 99° erhitzt, so entwickelt sich langsam eine bedeutende Menge Aethylhydrür nach folgender Gleichung:

$$Bo \left\{ \begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix} \right. + HCl = Bo \left\{ \begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ Cl \end{matrix} \right. + \left. \begin{matrix} C_4H_5 \\ H \end{matrix} \right\}$$

Bei Anwendung von Wasser statt der Salzsäure scheint nach einigen Stunden eine ähnliche Zersetzung einzutreten, die aber mit grosser Langsamkeit voranschreitet. Selbst mit Salzsäure verläuft die Reaction so träge, dass es dem Verf. noch nicht möglich war, eine zur Untersuchung hinreichende Menge von ($Bo[C_4H_5]_2Cl$) darzustellen.

Concentrirte Fluorwasserstoffsäurelösung zeigt in der Kälte keine Einwirkung und selbst beim Erhitzen auf 99° während 4 Stunden unter Mitwirkung von concentrirter Schwefelsäure findet kaum eine Veränderung statt.

Mit Natrium in einer zugeschmolzenen Röhre 14 Tage lang erhitzt, erlitt das Bortriäthyl keine sichtbare Veränderung.

Ammoniak wird mit grosser Energie von dem Bortriäthyl absorbirt und es bildet sich eine Verbindung, welche nicht krystallisirt und nur im Vacuum ohne Zersetzung destillirt werden kann. Verf. nennt sie

Ammoniakbor(tri)äthyl. Sie lieferte bei der Analyse 61,43 Proc. Kohlenstoff und 15,43 Proc. Wasserstoff. Die Formel

$$NH_3Bo(C_4H_5)_3$$

verlangt 62,66 Proc. Kohlenstoff und 15,66 Proc. Wasserstoff. Der Verlust an Kohlenstoff erklärt sich durch die unvermeidliche Oxydation einer geringen Menge des Boräthyls während der Operation.

Eigenschaften. Oelige Flüssigkeit von aromatischem Geruch und alkalischer Reaction. Durch Kohlensäure erleidet es keine Veränderung, aber andere Säuren zersetzen es unter Freiwerden von Boräthyl. Mit einer gemessenen Menge Luft mehrere Stunden in Berührung gelassen, ist keine merkliche Absorption von Sauerstoff zu beobachten.

Bordioxyäthyl.

Wenn Bortriäthyl in einer Flasche allmälig oxydirt wird, so bildet sich eine farblose Flüssigkeit, die bei 125° siedet, aber bei gewöhnlichem Atmosphärendruck nicht ohne Zersetzung destillirt werden kann. Bei gewöhnlicher Temperatur lässt sie sich in einem Kohlensäurestrom ohne Rückstand verflüchtigen. Zur Analyse wurde eine Portion im Vacuum destillirt. Es wurden Zahlen erhalten, die mit der Formel

$$Bo(C_4H_5)_3O_4$$

übereinstimmen.

Verf. betrachtet diese Flüssigkeit als eine Verbindung von Aethyläther mit einem Körper von folgender Zusammensetzung:

$$Bo\begin{cases}C_4H_5\\O\\O\end{cases}$$

weil dieselbe durch Wasser augenblicklich nach folgender Gleichung zersetzt wird.

$$Bo\begin{cases}C_4H_5\\C_4H_5O_2\\C_4H_5O_2\end{cases} + 2\,H_2O_2 = Bo\begin{cases}C_4H_5\\HO_2\\HO_2\end{cases} + 2\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\Big\}O_2$$

Das neue Product

$$Bo\begin{cases}C_4H_5\\HO_2\\HO_2\end{cases}$$

kann rein erhalten werden, indem man die wässrige Lösung mit Aether schüttelt, der die Borverbindung auflöst. Beim Verdunsten des Aethers bei gewöhnlicher Temperatur in einem Kohlensäurestrome bleibt die Borverbindung, welche Verf. Borbioxyäthylbihydrat nennt, als eine weisse, sehr flüchtige Krystallmasse zurück.

Diese wurde in einem trocknen Kohlensäurestrom bei mässiger Wärme (40°) in einer gewogenen Röhre zum Zwecke der Analyse sublimirt.

Eigenschaften. Sehr löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Geruch angenehm ätherartig. Geschmack äusserst süss.

An der Luft verdunstet es bei gewöhnlicher Temperatur unter theilweiser Zersetzung. Es röthet Lackmuspapier (vielleicht auch Curcumapapier?), aber es gelang dem Verf. nicht, bestimmt charakterisirte Salze darzustellen. (Fortsetzung folgt.)

W. I. Hurst. Ueber die schwefelhaltige Verbindung, welche durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf ameisensaures Blei gebildet wird.

J. chem. soc. London XV, 278.

Bekanntlich hat Limpricht im Jahre 1856 durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf ameisensaures Blei bei 200° bis 300° neben Ameisensäure einen krystallisirten schwefelhaltigen Körper erhalten, den er für die der Thiacetsäure homologe Thioformylsäure hielt. Verf. hat auf Veranlassung von Prof. Roscoe diesen Körper nach der Methode, welche Kekulé zur Erzeugung der Thiacetsäure in Anwendung brachte, darzustellen versucht.

Er erhielt aber weder durch Einwirkung von Fünffach-Schwefelphosphor auf reines Ameisensäurehydrat, noch auf ameisensaures Blei eine Spur einer schwefelhaltigen Kohlenstoffverbindung. Im ersten Falle erhielt er Kohlenoxyd und Schwefelwasserstoff, und schliesst daraus, dass sich die Thioformylsäure nach folgender Gleichung zersetzt habe:

$$\left.\begin{matrix}CHO\\H\end{matrix}\right\}S = CO + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S.$$

Bei Befolgung der Methode, nach welcher Limpricht den in Rede stehenden Körper erhalten hatte, bekam er weit geringere Mengen als Limpricht, indem 15 Kilogramme ameisensaures Blei nur 3 Gramme Ausbeute lieferten.

Der in schönen weissen Nadeln krystallisirende Körper wurde durch wiederholtes Krystallisiren aus heisser Ameisensäure gereinigt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung wurde in langen Röhren mit chromsaurem Blei derart vorgenommen, dass der vordere Theil nur schwach erhitzt wurde, so dass kein Bleihyperoxyd nöthig war. Das Wasser im Chlorcalcinmrohr fand der Verf. vollkommen frei von schwefliger Säure. Die Schwefelbestimmung wurde durch Oxydation mit heisser Salpetersäure, Fällung der Schwefelsäure mit Barytsalz, Glühen des schwefelsauren Baryts, Auswaschen desselben mit Chlorwasserstoff ausgeführt. Es wurden folgende Resultate erhalten und mit den von Limpricht angegebenen verglichen:

					Limpricht.			berechnet.
	I	II	III	IV	I	II	III	CH_2OS.
Kohlenstoff	27,93	29,25	28,21		26,1	25,7	23,4	19,3
Wasserstoff	4,70	4,88	5,23		5,6	4,7	6,3	3,2
Schwefel	58,11	52,87	56,7	55,15	51,2	52,5		51,6.

Verf. hält es nach diesen Resultaten für klar erwiesen, dass der in Rede stehende Körper keine Thioformylsäure sein könne, der Ueberschuss von Kohlenstoff sei zu gross, um als atomistischer Fehler betrachtet werden zu können [1]).

Eigenschaften. Die gereinigte Substanz, welche unter dem Mikroskop keine Spur eines fremden Körpers erkennen liess, sondern eine vollkommen homogene Structur zeigte, krystallisirt aus ihren Lösungen in Alkohol, Aether, Essigsäure oder Ameisensäure in weissen glänzenden Nadeln. Die alkoholische Lösung verhält sich gegen Lackmuspapier neutral. Die Krystalle schmelzen bei 120° und sublimiren unzersetzt bei höherer Temperatur in langen seideglänzenden Nadeln. Die trockene Substanz hat nur einen sehr schwachen Geruch, aber die Lösung in Ameisensäure riecht sehr penetrant, wie schwefelhaltige Körper.

Weder kalte noch heisse Salzsäure wirkt darauf ein, aber sie wird leichter durch Salpetersäure und Schwefelsäure zersetzt. Gelöstes kohlensaures oder kaustisches Kali, sowie Schwefelammonium sind ohne Wirkung darauf. Die alkoholische Lösung wird nicht

---

1) Wenn, wie die Beschreibung sagt, der Körper unter dem Mikroskop sich als vollständig homogen erwiesen hat, so ist nicht zu verstehen, wie die Analysen so wenig unter sich stimmende Resultate geben konnten. Entweder war die Substanz nur scheinbar homogen, oder die analytischen Operationen waren mit Unregelmässigkeiten behaftet, welche der Beobachtung entgangen sind. Es ist immerhin möglich, dass in den Kaliapparat ausser Kohlensäure auch schweflige Säure überging. Warum die Schwefelbestimmung so verschiedene Resultate lieferte, kann man sich nicht erklären. Es scheint mir durch die Untersuchung des Verf. noch keineswegs erwiesen, dass gedachte Substanz keine Thioformylsäure ist. Wenn man die Limpricht'sche Schwefelbestimmung in Betracht zieht und die Unregelmässigkeiten in Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung, welche von schwefliger Säure herrühren können, berücksichtigt, so wird man eher veranlasst, an die Richtigkeit der Vermuthung Limprichts zu glauben, als daran zu zweifeln. E.

durch Chlorbaryum niedergeschlagen, aber salpetersaures Silber liefert einen schweren weissen, in Ammoniak und heissem Alkohol löslichen Niederschlag. Es gelang Verf. nicht, von diesem Silbersalz ein Atomgewicht zu bestimmen, aus welchem eine befriedigende Formel für die Substanz abgeleitet werden konnte.

William J. Wonfor. Ueber ein Kaliumeisenkupfercyanür.

J. chem. Soc. London XV, 357.

Verf. fand, dass sich aus einer Lösung, die zur galvanischen Verkupferung gedient hatte, nach mehrere Monate langem Stehen röthlichbraune Krystalle abgesetzt hatten, die dem regulären System angehören und die Mittelform zwischen dem Octaeder und Würfel zeigten.

Im Wasserbade erhitzt, verloren sie, als Mittel von drei Versuchen, 4,3171 Proc.

Zur Kupfer-, Eisen- und Kaliumbestimmung wurde das Cyanid, bei 100° C. getrocknet, durch Nordhäuser Schwefelsäure zersetzt; das Kupfer wurde zuerst als Schwefelkupfer gefällt und dann in Oxyd übergeführt; das Eisen wurde vollständig in Oxyd verwandelt und durch Ammoniak niedergeschlagen, das Kalium als schwefelsaures Kali bestimmt.

Der Stickstoffgehalt der bei 100° C. getrockneten Substanz wurde nach der Will und Varrentrapp'schen Methode ermittelt und die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung mit chromsaurem Blei ausgeführt. Verf. erhielt als Mittel aus zwei Analysen folgende Zahlen:

	gefunden	berechnet
Eisen . .	10,617 . .	10,113
Kalium .	21,609 . .	21,127
Kupfer .	23,184 . .	22,896
Stickstoff .	17,287 . .	17,696
Kohlenstoff	14,719 . .	15,168
Wasserstoff	1,448 . .	1,444
Sauerstoff .	11,136 . .	11,556

für die Formel $(3KCy, 2FeCy, 2Cu_2Cy) + 8HO$.

Wenn die Krystalle, bei 100° getrocknet, statt 4,73 Proc. 4,3171 Proc. verloren hätten, so würde dies 3 Aeq. Wasser mehr entsprechen, es wären also im Ganzen 11 Proc. vorhanden. Verf. glaubt aber, zufolge einer Wasserbestimmung, die er durch Verbrennung einer nicht bei 100° getrockneten Portion ausführte, dass die Verbindung nur 10 Aeq. Wasser enthält. Er schreibt also die Formel

$$(3KCy, 2FeCy, 2Cu_2Cy) + 10HO.$$

Bolley[1]) erhielt dieselbe Verbindung als Absatz aus einer Verkupferungsflüssigkeit, und Moldenhauer[2]) will sie durch Kochen einer Lösung von Kupfercyanür mit einer Lösung von Ferrocyankalium erhalten haben.

Fr. Schulze. Weitere Mittheilung über die Oxonsäure.

Chem. Centralbl. 1862, 753.

Um Veranlassung zur Erledigung der nahe liegenden Frage zu geben, ob die Oxonsäure mit der Glycolsäure identisch sei, schickt der Verf. einem ausführlichen Berichte über den Gegenstand zunächst noch Folgendes voraus:

Bei seinen ersten Versuchen[3]) hatte er die Identität der beiden Säuren kaum für wahrscheinlich gehalten, da unter den von den Entdeckern der Glycolsäure, Socoloff und Strecker, so wie von Dessaignes angegebenen Eigenschaften dieser Säure ausdrücklich gesagt ist, dass dieselbe durch kein Metallsalz (Dessaignes nimmt nur das salpetersaure Silberoxyd aus) gefällt werde; das Verhalten gegen neutrales oder basisch-essigsaures Bleioxyd schien ihm aber für die Oxonsäure so bezeichnend, dass er voraussetzen musste, es würde so geschickten Experimentatoren nicht entgangen sein, wenn die Glycolsäure sich ebenso verhielte.

---

1) Ann. Chem. Pharm. CVI, 228; J. pr. Chem. LXXIV, 256; Chem. Centralbl. 1858, 944; J. Ber. 1858, 234.

2) Ann. Chem. Pharm. CVI, 229. D. Red.

3) Diese Zeitschr. V, 616.

Er wiederholt also das in seiner ersten Mittheilung über das Verhalten der Säure zu Bleilösung Gesagte und kann es auf Grund wiederholter Beobachtung bestätigen: neutrale oxonsaure Salze in nicht zu verdünnter Lösung, z. B. oxonsaurer Kalk in nicht viel mehr als 100 Th. Wasser gelöst, geben schon mit neutralem essigsaurem Bleioxyd entweder sogleich, oder nach einigem Stehen einen Niederschlag von basisch oxonsaurem Bleioxyd, welcher in der Zusammensetzung und der durch das Mikroskop erkennbaren Krystallinität mit dem allerdings weit reichlicher durch basisch essigsaures Bleioxyd hervorgebrachten identisch ist. Die Bildung dieses Niederschlags aus neutraler Lösung durch neutrales essigsaures Bleioxyd erklärt sich aus der Neigung des neutralen oxonsauren Bleioxyds, durch Wasser in basisches Salz und freie Säure zersetzt zu werden. Uebrigens ist das basische Bleisalz in überschüssigem sowohl neutralem als basisch essigsaurem Bleioxyd, besonders beim Erwärmen, löslich; es kann daher leicht geschehen, dass, wenn zu der Lösung eines oxonsauren Salzes gleich zu viel essigsaures Bleioxyd zugesetzt wird, kein Niederschlag entsteht. Die Reichlichkeit der Fällung des basisch oxonsauren Bleioxyds durch neutrales essigsaures Bleioxyd ist auch noch durch den Umstand beeinträchtigt, dass das basische Bleisalz in freier Essigsäure leicht löslich ist.

Zur weiteren Charakterisirung der beiden Bleisalze können ferner die vom Verf. ermittelten Löslichkeitsverhältnisse dienen.

Das *neutrale Bleisalz.* 3,587 Grm. einer bei 17° durch anhaltendes Schütteln überschüssigen pulverisirten Salzes mit Wasser bereiteten concentrirten Lösung hinterliessen, zur Trockne verdampft, einen Rückstand von 0,1115 Grm.; es war also 1 Th. Salz in 31,17 Theilen Wasser gelöst, was freilich den Grad der Löslichkeit wegen der zuvor bemerkten partiellen Zersetzung nicht ganz genau ausdrückt.

Das *basische Bleisalz* ist in reinem Wasser so wenig löslich, dass es der Verdampfung einer grösseren Menge concentrirter Lösung bedurft hätte, um einen genau wägbaren Rückstand zu erhalten; 10 Grm. einer solchen Lösung hinterliessen noch nicht ein Milligrm., das Salz erfordert also mehr als 10000 Th. kalten Wassers zu seiner Auflösung. Nur unbedeutend mehr löslich ist es in

heissem Wasser; aus einer kochend gesättigten Lösung scheiden sich nach dem Erkalten und längerem Stehen sparsame Flocken aus.

Ausserdem hat Verf. die Löslichkeit einiger anderer Salze und zwar besonders derjenigen, welche zur Vergleichung mit denen der Glycolsäure in Betracht kommen, festgestellt. Unter letzteren ist eines der wichtigsten das *Zinksalz*. Dasselbe krystallisirt in prismatischen zu Büscheln vereinigten Nadeln; bei langsamer Krystallisation werden die Prismen verkürzter und einzeln mit blossem Auge unterscheidbar, die Form hat Verf. jedoch noch nicht bestimmen können. Es enthält ebenso wie das von Socoloff und Strecker beschriebene glycolsaure Zinkoxyd 2 Aeq. Wasser, welche bei 100° entweichen; 0,806 Grm. verloren, bei 100° getrocknet, 0,114 Grm.; ein weiterer Gewichtsverlust bis zu eingetretener Zersetzung fand nicht statt. Bei den Versuchen über den Grad der Löslichkeit zeigte es sich, dass die heiss bereitete Lösung nach dem Erkalten, und selbst wenn schon Krystalle ausgeschieden sind und mit diesen die übrige Flüssigkeit geschüttelt war, übersättigt bleiben kann; 3,307 Grm. einer solchen Lösung von 17° hinterliessen, bei 100° eingedampft, 0,1265 Rückstand, was der Löslichkeit von 1 Th. Salz in 26,14 Th. Wasser entspricht. Als einige Stunden später von derselben Flüssigkeit 2,4785 Grm. verdampft wurden, gaben sie 0,0855 Rückstand, entsprechend der Löslichkeit von 1 Th. Salz in 27,98 Th. Wasser. Auch diese Lösung war noch in geringem Grade übersättigt, verglichen mit der durch hinreichend langes Schütteln von Wasser mit überschüssigem pulverisirten Salze bereiteten. Von letzterer hinterliessen 3,7425 Grm. einen Abdampfungsrückstand von 0,1145 Grm., woraus sich als wirkliche Löslichkeit (bei 17°) 1 Th. Salz in 31,6 Th. Wasser berechnet. Socoloff und Strecker fanden 1 Th. glycolsaures Zinkoxyd in 33 Th. Wasser löslich.

Das *Kalksalz*. Die für dasselbe in der ersten Mittheilung angegebene Zusammensetzung, $CaO, C_4H_3O_5 + 3HO$, fand Verf. durch neuere Versuche bestätigt: 0,2825 Grm. verloren bei 100° 0,064 Grm. Wasser; darüber hinaus fand bis zu eintretender Zersetzung kein Gewichtsverlust statt; der Rückstand gab eingeäschert 0,1165 Grm. kohlensauren Kalk, entsprechend 0,06524 Kalk, während die Berechnung 0,0625 Grm. Wasser und 0,0648 Kalk verlangt. Ueber

die Löslichkeit hatte sich Verf. bei seinem früheren, darauf allerdings nicht speciell gerichteten, Versuche dadurch täuschen lassen, dass das Kalksalz ebenso wie das Zinksalz leicht übersättigte Lösungen bildet. 3,9475 Grm. Flüssigkeit, erhalten aus einer auf 17° abgekühlten und bis zu begonnener Ausscheidung von Krystallen hingestellten Lösung, welche heiss bereitet war, hinterliessen beim Verdampfen 0,0575 Grm., woraus sich die Löslichkeit von 1 Theil Salz in 67,65 Theilen Wasser ergeben würde; bei längerem Stehen schied sich aber aus derselben Flüssigkeit noch etwas Salz ab, so dass erst dann die rückständige Lösung als Repräsentant der Löslichkeit des Kalksalzes für die Temperatur von 17° gelten konnte: 3,242 Grm. derselben gaben 0,0395 Grm. Verdampfungsrückstand: es erfordert also 1 Theil des Kalksalzes (dasselbe wasserfrei angenommen) 80,8 Wasser von 17° zu seiner Auflösung, und ist in diesem Sinne die erste Angabe, dass das Kalksalz leicht löslich sei, zu berichtigen.

Das *Barytsalz*. 1,821 Grm. der bei 17° bereiteten concentrirten Lösung hinterliessen beim Verdampfen 0,2155, es war also 1 Theil Salz in 7,91 Wasser gelöst.

Ueber das *Magnesiasalz* berichtet Verf., dass es wasserhaltig ist und dass es sich beim langsamen Verdampfen der wässrigen Lösung in Form kleiner harter Körner abscheidet, welche aus mikroskopischen zu Warzen gruppirten Nadeln und Krystallblättchen bestehen. In dem Verhalten beim stärkeren Erhitzen ist es von dem Kalksalze wesentlich verschieden, sofern es sich nicht im Mindesten aufbläht.

Die freie *Säure* wurde aus dem umkrystallisirten neutralen Bleisalze durch Schwefelwasserstoff abgeschieden. Die eingeengte Lösung bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure vollends bis zur höchsten Concentration, wobei sie die Consistenz eines dünnen Syrups hat, verdampft, erstarrt plötzlich zu grossen blättrigen Krystallen; dieselben zerfliessen rasch an der Luft, da sie sich, wie schon früher mitgetheilt wurde, nach jedem Verhältnisse im Wasser lösen. Dies sowie die Löslichkeit in Alkohol und Aether stimmt mit den Angaben Dessaignes' über die aus Tartronsäure dargestellte Glycolylsäure überein.

Zu dem ersten Berichte über das Verhalten bei der trockenen Destillation hat Verf. noch hinzuzufügen, dass auch das beim Erhitzen jenseits 180° erhaltene Destillat, nachdem die zuerst blättrig krystallinische Masse zu einem Syrup zerflossen war, sich zum grössten Theile als unveränderte Oxonsäure erwies. Nach dem Uebersättigen des Destillats mit Zinkoxyd blieb neben dem brenzlich aromatischen Geruche ein eigenthümlich stechender, besonders beim tiefen Einziehen des aus dem erhitzten Gemische entwickelten Dampfes in die Nase sich bemerklich machender Geruch, welcher an einen Aldehyd (Formylaldehyd?) erinnert, und zu weiteren Versuchen in dieser Richtung einladet.

Endlich hat er noch zu erwähnen, dass er die in seiner ersten Mittheilung angegebene Eigenschaft der Oxonsäure, die Fällung von Eisenoxyd durch Alkalien zu verhindern, bei Versuchen mit reinem Material nicht hat bestätigen können, und dass er daher jene Angabe hierdurch widerruft.

Zu Vorstehendem fügt Verf. noch den Inhalt einer brieflichen Aeusserung des Herrn Prof. Kolbe hinzu, welcher nach einer ihm übersandten Probe oxonsauren Bleioxydes eine Vergleichung der neuen Säure mit der Glycolsäure vornahm, und nun die Ueberzeugung von der völligen Identität beider Säuren ausspricht, nachdem er gefunden, dass das neutrale glycolsaure Bleioxyd aus einer freies Glycolsäure enthaltenden Lösung gerade so schön und leicht krystallisirt, wie das oxonsaure, dass ferner die Silber-, Zink- und Kalksalze beider Säuren sich ganz gleich verhalten, namentlich auch nach approximativer Schätzung bezüglich der Löslichkeitsverhältnisse.

Wäre hiernach kein Zweifel mehr an der Identität der beiden Säuren, so bietet die ohnedies nach so vielen Beziehungen hin merkwürdige Glycolsäure durch die Art ihrer Entstehung aus Oxalsäure neues und gesteigertes Interesse dar. Auch dürfte der vorgezeichnete leichte Weg ihrer Auffindung zu Versuchen über ihre etwaige Gegenwart in pflanzlichen und thierischen Flüssigkeiten, wo sie als Zwischenglied der auf- oder abwärts gehenden organischen Stoffmetamorphose mit grosser Wahrscheinlichkeit zu erwarten ist, Anregung geben.

Ueber die chemische Constitution des aus dem Aceton durch nascirenden Wasserstoff erzeugten Alkohols.

Von *Hermann Kolbe.*

(Eingesandt am 18. November 1862.)

In der neuesten Nummer (48) des chemischen Centralblattes finde ich eine aus den Compt. rend. Bd. LV, S. 53 entnommene Notiz von Friedel[1]) über das Verhalten des wässrigen Acetons gegen Natriumamalgam. Derselbe hat gefunden, dass das Aceton sich hierbei in eine wasserstoffreichere Verbindung von der Zusammensetzung des Propylalkohols verwandelt, von welcher er es unentschieden lässt, ob sie mit demselben identisch oder nur isomer ist, und von der er nachgewiesen hat, dass sie wie die gewöhnlichen Alkohole sich ätherificiren lässt, auch eine Jodverbindung des betreffenden Radikals liefert.

Bezüglich der chemischen Natur und Constitution dieses Körpers halte ich es zwar nicht für unmöglich, dass derselbe mit dem Propylalkohol identisch sein könne, aber für sehr unwahrscheinlich; glaube vielmehr, dass derselbe die Zusammensetzung und Eigenschaften hat, welche ich in meiner vor etwa drei Jahren in den Annalen der Chemie Bd. 113, S. 293 veröffentlichten Abhandlung „über den natürlichen Zusammenhang der organischen mit den unorganischen Verbindungen" dem mit dem Propylalkohol isomeren einfach methylirten Aethylalkohol im Voraus beigelegt habe.

Wenn das Aldehyd: $\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right\} [C_2O_2]$, welches ich als die Verbindung des Kohlensäureradikals $[C_2O_2]$ mit 1 Atom Methyl und 1 Atom Wasserstoff betrachte, durch nascirenden Wasserstoff in Alkohol übergeht, so geschieht dies, wie in andern ähnlichen Fällen, durch Wegnahme von 1 At. Sauerstoff aus dem Radikal $[C_2O_2]$, wodurch letzteres in der neuen Verbindung zu existiren aufhört, und durch Eintritt von 1 At. Wasserstoff, welches sich dem schon vorhandenen einen Wasserstoffatom gleichwerthig zugesellt. Das erzeugte Wasser bleibt als solches mit dem Product verbunden.

---

1) Vergl. diese Zeitschr. V. 460.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right\} [C_2O_2]}_{\text{Aldehyd}} + 2H = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} C_2,O \, . \, HO}_{\text{Aethylalkohol.}}$$

Da das Aceton eine dem Aldehyd ganz ähnliche Constitution hat und in seiner Zusammensetzung nur dadurch sich von diesem unterscheidet, dass es an Stelle des einen selbstständigen Wasserstoffatoms des Aldehyds ein zweites Atom Methyl enthält, Aceton $= \left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} [C_2O_2]$, so lässt sich erwarten, dass bei Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs auf Aceton der Process ganz gleich verläuft, wie beim Aldehyd:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} [C_2O_2]}_{\text{Aceton}} + 2H = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right\} C_2,O \, . \, HO}_{\text{einfach methylirter Aethylalkohol.}}$$

Dieser einfach methylirte Alkohol unterscheidet sich von den normalen Alkoholen und speciell von dem isomeren Propylalkohol: $\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} C_2,O \, . \, HO$ dadurch, dass derselbe nicht, wie diese, zwei selbstständige Wasserstoffatome besitzt, sondern nur ein solches Wasserstoffatom im Radikal enthält.

In Folge dieser Zusammensetzung kann dieser neue alkoholartige Körper, wie ich schon a. a. O. S. 307 hervorgehoben habe, zwar dem Chloräthyl ähnliche Verbindungen, auch Sulfurete und ein Mercaptan, und der Aetherschwefelsäure entsprechende Verbindungen, aber kein Aldehyd und keine zugehörende Säure liefern.

Die Frage, ob der von Friedel aus dem Aceton gewonnene Alkohol wirklich Propylalkohol oder, wie ich vermuthe, einfach methylirter Aethylalkohol ist, lässt sich durch einen einfachen Versuch leicht entscheiden. — Ist die Verbindung Propylalkohol, so wird sie durch Behandlung mit den gewöhnlichen Oxydationsmitteln Propionsäure liefern, ist sie dagegen einfach methylirter Aethylalkohol, so wird Aceton das resultirende Oxydationsproduct sein:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right\} C_2,O \cdot HO}_{\text{einfach methylirter Aethylalkohol.}} + 2O = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} [C_2O_2]}_{\text{Aceton.}} + 2HO$$

Um nicht Herrn Friedel vorzugreifen, habe ich selbst keine Versuche in dieser Richtung angestellt, möchte denselben jedoch hierdurch veranlassen, das Verhalten der in Rede stehenden Verbindung gegen Oxydationsmittel zu prüfen.

Wenn das Oxydationsproduct, wie ich glaube, wirklich Aceton ist, so haben wir in der von Friedel entdeckten Verbindung das erste Beispiel der gewiss grossen Körperklasse, welche sich zu den normalen Alkoholen ähnlich verhält, wie etwa Dimethylammoniumoxydhydrat zu Monomethylammoniumoxydhydrat:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} C_2,O \cdot HO}_{\text{Aethylalkohol}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N,O \cdot HO}_{\text{Monomethylammoniumoxydhydrat}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right\} C_2,O \cdot HO}_{\text{einfach methylirter Aethylalkohol}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N,O \cdot HO}_{\text{Dimethylammoniumoxydhydrat}}$$

und es bleibt dann noch übrig, auch diejenigen alkoholartigen Körper aufzufinden, welche alle Wasserstoffatome durch Methyl oder andere ähnliche Radikale substituirt enthalten, wie ich solche schon a. a. O. S. 307 bezeichnet habe.

Wenn neben dem eigentlichen Propylen $\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ H \end{matrix}\right\} C_2$ eine isomere Verbindung von der Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} C_2$ existirt (vielleicht hat das aus dem Amylalkohol von Reynolds dargestellte Propylen diese Zusammensetzung), so wird dieses Isopropylen bei Behandlung mit Schwefelsäure, die der Propyloxydschwefelsäure isomere Isopropyloxydschwefelsäure liefern.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} \left.\begin{matrix} C_2,O \\ HO \end{matrix}\right\} S_2O_6}_{\text{Propyloxydschwefelsäure.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right\} \left.\begin{matrix} C_2,O \\ HO \end{matrix}\right\} S_2O_6}_{\text{Isopropyloxydschwefelsäure.}}$$

Aus letzterer würde durch Kochen mit Wasser dann leicht der Isopropylalkohol zu gewinnen sein.

Ich vermuthe, dass die von Pasteur nachgewiesene Verschiedenheit der beiden Amylalkohole ähnlicher Art ist. Wahrscheinlich existiren sogar zwei mit dem Amylalkohol: $\left.\begin{matrix} C_8H_9 \\ H_2 \end{matrix}\right\} C_2,O.HO$ isomere Verbindungen, nämlich $\left.\begin{matrix} C_6H_7 \\ C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right\} C_2,O.HO$ und $\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ H \end{matrix}\right\} C_2,O.HO$, welche beide durch Oxydation voraussichtlich keine Valeriansäure, sondern die gemischten Acetone: $\left.\begin{matrix} C_6H_7 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} [C_2O_2]$ resp. $\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} [C_2O_2]$ liefern werden. Ich bin eben mit Versuchen in jener Richtung beschäftigt.

F. Kuhlmann Sohn. Notiz über einige Verbindungen des Thalliums mit organischen Säuren.

Compt. rend. LV, 607.

Darstellung. Verf. ging zur Darstellung dieser Verbindungen meistens vom kohlensauren Thalliumoxyd aus, welches er sich bereitete, indem er eine wenig concentrirte Lösung des schwefelsauren Salzes mit Barytwasser im Ueberschuss versetzte und dann Kohlensäure durch die Flüssigkeit leitete. Nachdem der Ueberschuss der Kohlensäure durch Kochen verjagt war, liess sich durch langsames Abdampfen das kohlensaure Thalliumoxyd in langen dünnen Blättchen gewinnen.

Eigenschaften. Die organischen Salze des Thalliums haben in ihren Eigenschaften viele Aehnlichkeit mit denen des Kali's und Natrons; sie sind farblos, mit Ausnahme der Ferrocyan- und Ferridcyanverbindung und des pikrinsauren Salzes; die meisten

sind sehr löslich in Wasser und krystallisiren leicht, die Krystalle sind sehr oft wasserfrei und wenig löslich in Alkohol und Aether. Einige Salze, wie das oxalsaure und weinsteinsaure, gaben beim Glühen einen Rückstand von Thalliumoxyd und metallisches Thallium.

Bei der *Analyse* hat Verf. drei verschiedene Methoden befolgt:

1) Die Cyanverbindungen wurden analysirt, indem der Stickstoff und Wasserstoff und ausserdem in den Sulfocyanverbindungen der Schwefel bestimmt wurde.

2) Die sehr leicht löslichen Salze, wie das neutrale weinsteinsaure, das paraweinsteinsaure, das essigsaure und das ameisensaure, wurden durch Zusatz eines Ueberschusses von Salzsäure zu ihrer concentrirten Lösung, in Thalliumchlorür übergeführt. Dieses wurde mit Alkohol von 0,800 spec. Gew. gewaschen und bei 100° getrocknet.

3) Die Unlöslichkeit des Thalliumplatinchlorids wurde weiter noch zur Analyse der Salze benutzt. Platinchlorid bildet mit Thalliumsalzen einen blassorangenen Niederschlag, der in Wasser unlöslicher als der von Kali und dessen Formel $PtCl_2,TlCl$ ist. Durch Glühen desselben entwickelt sich Chlor, das etwas Thallium mit fortreisst, und es hinterbleibt eine metallische Masse von krystallinischem Aussehen, die eine Verbindung von Thallium mit Platin zu sein scheint.

Zur Bestätigung der Analysen wurde häufig der Kohlenstoff und Wasserstoff bestimmt; die Salze waren alle bei 100° getrocknet und das Aequivalent des Thalliums zu 204 angenommen worden, wie es Lamy angegeben hat, und wie es durch die Versuche des Verf. bestätigt wird.

Oxalsaure Salze. — Das *neutrale* Salz ist ziemlich löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Durch langsames Verdunsten der Lösung erhält man sehr regelmässige Krystalle in der Gestalt von kleinen, dünnen quadratischen Blättchen.

Bei der Analyse wurde die Oxalsäure als oxalsaurer Kalk gefällt, der dann in kohlensauren Kalk übergeführt wurde. Zusammensetzung $C_4Tl_2O_8$.

Durch Erhitzen einer Lösung von neutralem oxalsaurem Salz mit Oxalsäure erhält man ein weniger lösliches, in glimmerartigen

Blättchen krystallisirendes und in der Wärme leicht verwitterndes Salz, das das *saure* oxalsaure Thalliumoxyd darstellt und die Formel C_4HTlO_8 besitzt.

Weinsaure Salze. — Das weinsaure Salz is zerfliesslich und schwer krystallisirbar, est ist in Wasser und Alkohol wenig löslich. Die Krystalle sind wasserfrei; auf 170° erhitzt verkohlen sie, bei höherer Temperatur liefern sie gelbes Oxyd und ein wenig reducirtes Metall. Schon durch die Einwirkung der Luft scheint das Salz verändert zu werden, da es sich nach und nach schwärzt.

Ein Ueberschuss von Weinsteinsäure schlägt aus der Lösung des neutralen Salzes saures weinsaures Salz krystallinisch nieder. Zusammensetzung $C_8H_5TlO_{12}$. Die Krystalle sind sehr dünne Prismen. Durch Erhitzen von Antimonoxyd mit einer Lösung von saurem weinsaurem Thalliumoxyd erhält man eine Art Thalliumbrechweinstein, der ziemlich löslich ist, in Nadeln krystallisirt und beim Trocknen in der Wärme verwittert.

Paraweinsaures Salz. — Sehr löslich in Wasser; es bildet zu Gruppen vereinigte prismatische Krystalle.

Aepfelsaures Salz. — Zerfliesslich, schmilzt unter 100°; es krystallisirt leicht.

Citronensaures Salz. — Sehr zerfliesslich, krystallisirt schwer in seideglänzenden Büscheln, ein wenig löslich in Alkohol. Zusammensetzung $C_{12}H_5Tl_3O_{14}$.

Ameisensaures Salz. Sehr löslich in Wasser, schmilzt unter 100° ohne Zersetzung, Zusammensetzung C_2HTlO_4.

Essigsaures Salz. — Zerfliesslich, durch langsames Abdampfen bei 100° nur schwer krystallisirt zu erhalten, riecht stets schwach nach Essigsäure, sehr löslich in erwärmtem Alkohol, woraus es beim Erkalten in seideglänzenden Warzen krystallisirt.

Baldriansaures Salz. — Zeigt die grösste Analogie mit dem essigsauren Salze.

Benzoesaures Salz. — Krystallisirt in perlmutterglänzenden Schuppen und ist nicht flüchtig.

Harnsaures Salz. — Zeichnet sich durch seine grosse Unlöslichkeit aus.

Pikrinsaures Salz. — Krystallisirt in seideglänzenden Blättchen, ähnlich denen des pikrinsauren Kali's.

Cyanverbindungen. — Das Cyanthallium erhält man als krystallinischen Niederschlag, wenn man nach und nach eine concentrirte Lösung von Cyankalium einer gesättigten Lösung von kohlensaurem Thalliumoxyd zusetzt, oder wenn man Thalliumoxyd mit Blausäure sättigt. Es ist in Wasser und Alkohol löslich.

Setzt man eine concentrirte Lösung von Ferrocyankalium zu einer gesättigten Lösung von kohlensaurem Thalliumoxyd, so erhält man kleine Krystalle von Ferrocyanthallium, welche in einem Ueberschuss des Ferrocyankaliums löslich sind.

Die Schwefelcyanverbindung wird erhalten, wenn man statt des Ferrocyankaliums Schwefelcyankalium anwendet. Sie hat die Zusammensetzung $CyTlS_2$; auf Eisensalze übt sie dieselbe Reaction aus wie Schwefelcyankalium.

Cyansaures Salz. — Es kann leicht in kleinen glänzenden Schuppen erhalten werden, indem man einer alkoholischen Lösung von cyansaurem Kali eine Lösung von essigsaurem Thalliumoxyd zusetzt. Es ist löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol; seine Zusammensetzung ist C_2NTlO_2.

Die Resultate der von de la Provostaye ausgeführten Messung der bestimmbaren Krystalle sind aus folgender Zusammenstellung ersichtlich.

De la Provostaye. Notiz über die Form einiger Thalliumsalze.

Compt rend. LV, 610.

Paraweinsaures Salz. — Das paraweinsaure Thalliumoxyd bildet Gruppen von kleinen Krystallen, die auf einer Kruste aufgewachsen sind, von der man sie nur schwer ohne Verletzung lostrennen kann. An einem weniger verletzten Krystall konnte Verf. annähernd einige Winkel bestimmen. Er fand

T : M = ungefähr 130°
T′ : M′ = „ 130°
M : M′ = „ 100°

Das neutrale paraweinsaure Ammoniak zeigt die Winkel

$$T : M = 130^\circ\ 15'$$
$$T' : M' = 130^\circ\ 15'$$
$$M : M' = 99^\circ\ 30'.$$

Biweinsaures Salz. — Es bildet kleine sehr dünne Prismen, deren Messung ausserordentlich schwer ist. Verf. fand

$$h : M = 123^\circ \qquad q : q' = 108^\circ\text{—}110^\circ$$
$$M : T = 147^\circ \qquad h : q = 125^\circ\text{—}126^\circ.$$

Doch zeigen sich diese Winkel so wenig scharf ausgebildet, dass die Bestimmung stets um ungefähr 2° unsicher ist.

Die Form des sauren weinsauren Kalis und des sauren weinsauren Ammoniaks zeigt nur sehr wenig von diesen abweichende Winkel. Bei Vernachlässigung der Minuten hat man hier

$$h : M = 125^\circ \qquad q : q' = 110^\circ$$
$$M : T = 145^\circ \qquad h : q = 125^\circ.$$

Der Isomorphismus, der hier vorhanden zu sein scheint, muss durch weitere Messungen an besser ausgebildeten Krystallen ausser Zweifel gestellt werden.

Neutrales weinsaures Salz. — Die Form desselben scheint von der des neutralen Kalisalzes [1]) sowohl, als auch von der des neutralen Ammoniaksalzes [2]) abzuweichen, welche beide ebenfalls nicht identisch sind.

Die folgenden Winkel, obgleich nur annähernd gemessen, weil die Krystalle zum Theil zerflossen waren, sprechen für diese Behauptung:

$$M : M' = 120^\circ$$
$$h : M = 120^\circ$$
$$h : n = 131^\circ$$
$$M : n = 110^\circ.$$

Verf. macht darauf aufmerksam, dass sich die Form des neutralen weinsauren Thalliums am meisten der des äthylweinsauren Kalis [3]) nähert.

---

1) Ann. de Chimie et de Phys. 3. ser. t. III, 143.

2) ibid. p. 137.

3) ibid. p. 139.

Neutr. weins. Thallium.	Aethylweins. Thallium.
$h = \infty\breve{P}\infty$	$h = \infty\breve{P}\infty$
$M = \infty\breve{P}2$	$M = \infty\breve{P}2$
$n = 2\breve{P}\infty$	$n = \breve{P}\infty$

Winkel beobachtet.	Winkel berechnet.	Winkel des äthylweinsauren Salzes.
h : n = 131°	129° 51'	h : n = 112° 39'
h : M = 120°	119° 56'	h : M = 119° 56'
M : M' = 120°	120° 8'	M : M' = 120° 8'.
M : n = 110°	108° 39'.	

Die Axen sind dieselben:

$$a : b : c = 0{,}417 : 1 : 0{,}288.$$

Oxalsaures Salz. — Es stellt kleine dünne Blättchen vor, deren gegenüber liegende Flächen nahezu quadratisch sind. Verf. fand die Neigung einer Fläche n zu h ungefähr = 100°; doch ist diese Bestimmung nur auf 3° bis 4° genau.

Kohlensaures Salz. — Es bildet dünne, sehr zerbrechliche Blättchen ohne Ecken, d. h. deren Ecken immer abgebrochen sind. Zwei oder vier verticale Flächen sind breiter und netter als die beiden andern, die schmal und gestreift und gegen die ersteren zu 128° bis 130° geneigt sind.

F. Duprey. Notiz über eine neue Darstellungsweise von Wasserstoffhyperoxyd.

Compt. rend. LV, 736.

Verf. leitete einen sehr starken Strom reiner Kohlensäure durch destillirtes Wasser, trug in dasselbe von Zeit zu Zeit Bariumhyperoxyd ein, und erhielt so vollkommen reines Wasserstoffhyperoxyd.

Hindert die ausgeschiedene Menge des kohlensauren Baryts den Durchgang des Gases, so lässt man die Flüssigkeit klar absitzen und verwendet sie zur weiteren Bildung von Wasserstoffhyperoxyd in derselben Weise.

Man kann so eine sehr starke wässrige Lösung von vollständig reinem und neutralem Wasserstoffhyperoxyd erhalten, die man

dann weiter unter der Luftpumpe concentrirt. Man hat nur dafür zu sorgen, dass der Strom der Kohlensäure rasch genug ist, so dass sie stets, den eingetragenen kleinen Bariumhyperoxydmengen gegenüber, im Ueberschuss vorhanden ist.

Ausserdem muss, um eine vollkommene Zersetzung zu erreichen, das Baryumhyperoxyd sehr fein gepulvert werden.

Verf. liess seine Kohlensäure zur Reinigung von der Entwicklungssäure durch kohlensauren Kalk enthaltende Gefässe streichen, so dass die Bildung des Wasserstoffhyperoxyds nur der Einwirkung der Kohlensäure zugeschrieben werden muss. Es folgt daraus, dass sowohl Sauerstoffsäuren als Wasserstoffsäuren verwendet werden können.

Als bestes Reagens auf Wasserstoffhyperoxyd nennt Verf. das übermangansaure Kali, das selbst seinen ganzen Sauerstoff abgiebt, auch wenn man es zu einer sehr verdünnten Lösung von Wasserstoffhyperoxyd hinzusetzt.

Da der Punkt, bei welchem vollständige Entfärbung eintritt, sehr leicht bemerkbar ist, so erwartet Verf. dass man das übermangansaure Kali zur quantitativen Bestimmung des Wasserstoffhyperoxyds wird benutzen können.

S. de Luca. Beobachtungen über Eisenoxydulverbindungen und Eisenjodür.

Compt. rend. LV, 615.

Favilli hat im Universitätslaboratorium von Pisa Versuche zur Darstellung von reinen Eisenoxydulsalzen angestellt und es ist ihm endlich gelungen, vollkommen weisses, trocknes kohlensaures und citronensaures Salz, sowie weisses und vollständig getrocknetes Eisenjodür zu erhalten, welche nicht die geringste grünliche Färbung zeigten. Um diese leicht veränderlichen Substanzen gegen Luft und Feuchtigkeit zu schützen, muss man sie, wie früher erwähnt [1]), in Glaskugeln einschmelzen.

1) Diese Zeitschr. IV, 111.

Eisenjodür. — Wenn es rein und vollständig trocken ist, stellt es ein weisses, sehr feines Pulver dar; enthält es noch Spuren von Wasser, so nimmt es mit der Zeit eine deutlich grüne Farbe und krystallinisches Aussehen an. Beim Erhitzen des weissen Jodürs treten violette Joddämpfe auf und es hinterbleibt ein Rückstand, der von dem Magneten sehr stark angezogen wird; das grünliche Jodür liefert erhitzt, zuerst Wasser, dann Jod und einen Rückstand, der ebenfalls magnetisch ist. Mit feuchter Luft in Berührung färbt sich das Eisenjodür mehr und mehr und zerfliesst.

Citronensaures Eisenoxydul. — Frisch bereitet ist es weiss, wird aber durch das Licht ganz besonders bei directer Einwirkung gefärbt. An der Luft erhitzt, erhält man anfangs einen röthlichen magnetischen Rückstand; der aber durch weiteres Erhitzen, besonders wenn man die Masse mit einem Platindrahte umrührt, diese Eigenschaft nach und nach vollständig verliert, indem er in reines Eisenoxyd, ohne jede Spur von Oxydul, verwandelt wird.

Kohlensaures Eisenoxydul. — Die ursprünglich weisse Verbindung nimmt an feuchter Luft eine lebhaft rothe Farbe an, indem sie nach und nach in Oxydhydrat übergeht. So lange dies noch Spuren von Oxydul enthält, wird es sehr stark vom Magneten angezogen. Diese Eigenschaft wird schwächer, wenn man es erhitzt und verschwindet durch längere Einwirkung der Wärme vollständig.

Das unveränderte kohlensaure Eisenoxydul ist nicht magnetisch. Erhitzt man es bei Abschluss der Luft so, dass man die sich entwickelnden Gase auffangen kann, so findet man unter ihnen Kohlenoxyd. Dieses ist durch Zersetzung eines Theils der Kohlensäure entstanden und hat dadurch im Rückstand eine weitere Oxydation herbeigeführt. Derselbe besteht neben Eisenoxydul noch aus Eisenoxyd und Eisenoxyduloxyd. Ueberdies ist der Rückstand magnetisch. Erhitzt man ihn lange bei Luftzutritt, so nimmt seine Fähigkeit vom Magneten angezogen zu werden, in dem Maasse ab, als sich die ganze Masse in Eisenoxyd umwandelt. Die Analysen der entwickelten Gase und des Glührückstandes dienen den angegebenen Thatsachen zur Stütze. Diese weichen von dem in neuester Zeit durch Malaguti erhaltenen Resultate ab.

Beiträge zur Kenntniss einiger Fluorverbindungen.

Von *L. Pfaundler.*[1])

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Juli 1862.)

Fluorsilber.

Trägt man in wässrige Flusssäure frisch gefälltes Silberoxyd bis zum Aufhören der sauren Reaction ein, und concentrirt die filtrirte Lösung auf dem Wasserbade in einer Platinschale, so scheidet sich jedesmal eine dünne graue Haut von metallischem Silber aus, und bei starker Concentration bilden sich in der Flüssigkeit messinggelbe, flimmernde Kryställchen, die als zusammenhängende Lamellen erhalten werden, wenn man das Eindampfen in einer Silberschale vornimmt, in welchem Falle sie einen Theil der Flüssigkeit wie eine ausgeschnittene, gelbe, ganz metallglänzende Scheibe bedecken, während ein anderer Theil den Boden der Schale so fest incrustirt, dass er selbst mit der Spatel nicht loszulösen ist.

Beim Stehen der stark concentrirten Fluorsilberlösung schiessen grosse, glashelle, harte, meistens in paralleler Richtung mit einander verwachsene Prismen an; diese endlich weiter erhitzt, entlassen Wasser und etwas Flusssäure und die missfarbig gewordene trockene Masse über einem Gasbrenner zusammengeschmolzen, giebt bleigraues, hygroskopisches, wasserfreies Fluorsilber.

A. Die krystallisirte, farblose Verbindung.

Sie ist ziemlich unbeständig, an feuchter Luft zerfliesslich, fast wie Chlorcalcium, giebt über Schwefelsäure, besonders unter der Luftpumpe, Flusssäure und Wasser ab, schwärzt sich von ausgeschiedenem Silber und verwandelt sich oberflächlich in die gelbe Verbindung. Sie lässt sich nicht wohl durch Abpressen zwischen Papier von der Mutterlauge befreien, da dieses von derselben nicht durchtränkt wird. Gläserne Gefässe, in denen man die Krystalle aufbewahrt, werden geätzt.

---

1) Als Separatabdruck aus den Wiener Akademie-Berichten vom Verf. mitgetheilt.

Ihre Zusammensetzung ist bereits von Fremy durch die Formel AgFl+4Aq.[1]) ausgedrückt worden. Die nachfolgenden Analysen bestätigen dieselben:

I.	1,0680 Grm.	Substanz geben	0,7095	Grm.	Silber.
II.	3,7408 „	„ „	2,9133	„	geschmolzenes Fluorsilber.
III.	1,7574 „	„ „	0,4335	„	Fluorcalcium.
IV.	0,9440 „	„ „	0,2357	„	„

	berechnet		gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
Ag	108	66,25	66,74	—	—	—
Fl	19	11,65	—	—	12,01	12,15
$2H_2\Theta$	36	22,09	—	22,12	—	—
	163	100,00				

Diese Analysen wurden mit einer Substanz ausgeführt, die durch Abspülen mit Mutterlauge gereinigt und durch zwölfstündiges Stehen über Schwefelsäure getrocknet war, ohne sich merklich zersetzt zu haben. Die Fluorbestimmung geschah in der Weise, dass man die Lösung mit kohlensaurem Natron versetzte, und das gefällte kohlensaure Silberoxyd mit Schwefelwasserstoff in Schwefelsilber verwandelte. Nach dem Abfiltriren desselben wurde Chlorcalcium im Ueberschusse hinzugefügt und der gemischte Niederschlag von Fluorcalcium und kohlensaurem Kalk abfiltrirt und ausgewaschen. Hierauf wurde er sammt dem Filter in einer Schale geglüht, und nach dem Erkalten der kohlensaure Kalk mit Essigsäure ausgezogen. Das so gereinigte Fluorcalcium wurde wieder auf einem Filter gesammelt, geglüht und gewogen.

Die Analyse II wurde unter der Annahme ausgeführt, dass sich die krystallisirte Substanz nur unter Abgabe des Krystallwassers in wasserfreies Fluorsilber verwandle. Dies ist nicht ganz richtig, denn es entweicht auch etwas Flusssäure und Sauerstoff unter Ausscheidung von Silber. Dieser Verlust wird aber durch einen Theil zurückbleibenden Wassers mehr oder weniger compensirt. Erhitzt man noch stärker, so entweicht auch dieses Wasser mit Flusssäuredämpfen, und es hinterbleibt ein durch metallisches Silber verunreinigtes Fluorsilber.

B. Geschmolzenes Fluorsilber.

Das geschmolzene Fluorsilber ist demnach nie eine völlig reine Substanz; denn erhitzt man die wasserhaltigen Krystalle nur bis zur Temperatur des schmelzenden Bleies, so verlieren sie im

1) $Aq = \frac{1}{2}H_2\Theta$.

Durchschnitt aus mehreren Versuchen $^1/_2$ Proc. weniger an Gewicht als die Rechnung verlangt. Sie entlassen hierbei schon einen Theil des Fluors in der Form von Flusssäure, und eben so, wie aus späteren Versuchen hervorgeht, eine äquivalente Menge Sauerstoff. Da nun das Gewicht des Rückstandes nichts desto weniger fast mehr beträgt, als die Rechnung verlangt, so muss dieser Ueberschuss von einem Rückhalt an Wasser herrühren. Erhitzt man bei bedecktem Tiegel noch weiter bis zum vollständigen Fluss, so entweicht in der That dieses Wasser, wirkt aber zum Theil auch zersetzend auf das Fluorsilber, indem unter Ausscheidung von Silber Flusssäure und Sauerstoff frei werden. Von da an ist das Fluorsilber in verschlossenen Gefässen wenigstens durch Temperaturen, welche unter der Schmelzhitze des Silbers liegen, keiner weiteren Zersetzung unterworfen. Nimmt man aber die Erhitzung bei losem Verschluss des Tiegels vor, so wird die Zersetzung durch den Wasserdampf der Atmosphäre allmälig vervollständigt, indem sich nach und nach alles Fluorsilber nach der Gleichung:

$$2AgFl + H_2\Theta = 2Ag + 2FlH + \Theta$$

zu metallischem Silber reducirt. Schnell geht diese Reduction vor sich, wenn man die Erhitzung auf einem Platindeckel unmittelbar über der Flamme vornimmt. Sie erfolgt noch vor dem Rothglühen des Deckels, insbesondere an den dünnen Schichten. Hierbei mögen die heissen Flammengase mitwirken.

Dass diese Zersetzung wirklich auf obige Weise stattfinde, wurde aus folgenden Versuchen erschlossen.

I. Auf einem Platinschiffchen wurde frisch geschmolzenes Fluorsilber in eine Glasröhre eingeschoben, durch welche ein Strom ganz trockener Kohlensäure geleitet wurde. Beim Erhitzen mit einem Gasbrenner bis zum starken Glühen des Inhalts war durchaus keine Veränderung zu bemerken.

II. Nun wurde der Kohlensäureapparat mit einem Gasometer vertauscht, der trockenes Sauerstoffgas lieferte. Es erfolgte keine Wirkung.

III. Eben so verhielt sich ganz trockene Luft.

IV. Als man aber ein Kölbchen mit warmem Wasser vor der Röhre einschaltete, begann sogleich die Reduction des Salzes, wobei das Glas von der entweichenden Flusssäure stark geätzt wurde.

V. Beim Darüberleiten von Leuchtgas geschieht die Reduction momentan.

VI. Durch den Hals einer Retorte aus Platin, in welcher frisch geschmolzenes Fluorsilber zum Schmelzen erhitzt wurde, waren zwei Röhren eingefügt, deren eine den Eintritt von Kohlensäure vermittelte, während die andere die austretenden Gase unter einen Recipienten leitete. So lange das Gas ganz trocken eintrat, entwich es unverändert durch die andere Röhre. Als man den Trockenapparat entfernte, trat sogleich Flusssäure auf, die sich durch Einwirkung auf die Glasröhre in Fluorkieselgas umsetzte. Nachdem dieses sowie die Kohlensäure im Recipienten durch Kalilauge absorbirt worden war, hinterblieb ein Gasquantum, welches mit einem glimmenden Spahn die deutliche Reaction auf Sauerstoff gab.

VII. Fluorsilber in einer silbernen Röhre mittelst glühender Kohlen bis zum Silberschmelzpunkte erhitzt, liess keine Spur von Gas entweichen.

VIII. Eben so wenig entwickelte sich ein Gas beim Erhitzen in einer eisernen Röhre, sowie in der Platinretorte [1]).

IX. Wendet man zu diesen Versuchen feuchtes Fluorsilber an, so entwickelt sich beim Erhitzen anfangs Flusssäure, bis die Spur Wasser entfernt ist, worauf keine Veränderung mehr erfolgt.

Es lässt sich mithin auch begreifen, dass es nicht möglich ist, ganz reines geschmolzenes Fluorsilber darzustellen, da die entweichenden Wasserdämpfe immer einen Theil desselben reduciren müssen. Stellt man eine grössere Menge dar, so ist es gar nicht zu vermeiden, dass sich an den heisseren Stellen eine bedeutende Menge ganz reducirt, während der übrige Theil noch wasserhaltig ist. Die Analysen mussten daher den Silbergehalt bald über, bald unter der berechneten Menge ergeben. Man fand durch Titrirung mit einer Kochsalzlösung:

I.	0,6856 Grm.	entsprachen	48,44 C.C. einer Lösung, von der	1 C.C.=0,01063 Ag war.
II.	0,924 „	„	68,43 „ „ „ „ „	
III.	0,6835 „	„	52,88 „ „ „ „ „	
IV.	0,6990 „	„	50,10 „ „ „ „ „	
V.	0,6092 „	„	50,10 „ „ „ „ „	

AgFl		Berechnet	AgFl + Aq.		Berechnet	I	II	III	IV	V
Ag	108	85,04 %,	Ag	108	79,41 %	75,10	78,71	82,24	76,19	87,42
Fl	19	—	Fl	19	—	—	—	—	—	—
	127		Aq.	9						
				136						

1) Reines Chlorsilber, denselben Versuchen unterworfen, wurde durch die Hitze eines Gasbrenners in verschlossenen Gefässen auch nach langer Einwirkung nicht im Geringsten reducirt. Aber auch durch Wasserdampf fand im Gegensatz zum Fluorsilber keine Reduction statt.

Bei I, II, III und IV wurde nur die im Wasser lösliche Silbermenge bestimmt, bei V hingegen auch die beim Lösen in Wasser sich abscheidende Menge Silbers in Salpetersäure aufgelöst und nach genauer Neutralisation wie früher mit Kochsalz und chromsaurem Kali abtitrirt; daraus erklärt sich der grössere Werth von V.

Um auch den Fluorgehalt zu bestimmen, wurde eine indirecte Analyse angewendet. Eine gewogene Menge des krystallisirten wasserhaltigen Salzes wurde in der Platinretorte bis zum Schmelzen erhitzt, die entweichenden Dämpfe in einer gemessenen Menge titrirter Kalilauge, in welche der Retortenhals unmittelbar tauchte, aufgefangen und hierauf die Menge der absorbirten Flusssäure durch Zurücktitriren ermittelt. Der Gesammtverlust ergab sich durch das Zurückwägen der geschmolzenen Masse. Man fand:

Angewandte Substanz AgFl + 4 Aq. = 2,7107 Grm.
Gesammtverlust „ „ 0,6575 „ = 24,25 %
Davon trifft auf 4 Aq. nach der Rechnung . . . . = 22,09 %
Die Differenz gleich dem Verlust an Fluor . . . . = 2,16 % (I.)

Von 40 C.C. der Kalilauge, von welcher 1 C.C. = 0,01868 HFl war, wurden gesättigt 3,7 C.C., daraus berechnet sich das Gewicht der absorbirten Flusssäure zu . . . . 0,0691 Grm.
Darin sind enthalten Fluor . . . . 0,06565 „ = 2,42 % (II.)

Die wasserhaltigen Krystalle verlieren also durch Erhitzen ausser dem Wasser noch 2,16 % Fluor (nach I.) und es berechnet sich hieraus für das zurückbleibende Fluorsilber die Zusammensetzung:

Silber	87,32	%
Fluor	12,68	
	100,00	

Die Formel AgFl verlangt 85,04 % Silber.

Demnach bestätigt sich für das geschmolzene Fluorsilber im Wesentlichen die Formel AgFl, nur enthält es jedesmal metallisches Silber als Verunreinigung. Es ist nicht spröde genug, um gepulvert werden zu können, lässt sich vielmehr manchmal in Platten schlagen und wie Blei mit der Scheere schneiden. An der Luft zieht es sogleich Wasser an, und es bilden sich dabei, während ein Theil zerfliesst, auf der Oberfläche gelbe Krystalle, die unten beschrieben sind.

Die wässerige Lösung zersetzt sich im Dunkeln wie im Lichte (gegen welches es übrigens nicht besonders empfindlich zu sein scheint) ein wenig, wobei Glasgefässe geätzt werden und sich die Flüssigkeit von ausgeschiedenem Silber trübt.

Nimmt man die Erhitzung des geschmolzenen Fluorsilbers in einer gläsernen Röhre vor, die am unteren Ende zugeschmolzen ist, so reducirt sich dasselbe sehr bald zu metallischem Silber, während ein an der Luft rauchendes Gas entweicht. Die Röhre wird hiebei nur an der Stelle angegriffen, die von der geschmolzenen Masse berührt wird. Das entweichende Gas ist ein Gemenge von Fluorkieselgas und Sauerstoff, und entsteht möglicherweise nach der Gleichung:

$$4\,AgFl + Si\Theta_2 = 4\,Ag + SiFl_4 + 2\,\Theta.$$

C. Gelbe Krystalle.

Sie entstehen am leichtesten beim Eindampfen der wässerigen Lösung in einer Silberschale, wobei sie aber so fest am Boden und den Seitenwänden anhaften, dass sie nicht davon abgelöst werden können. Ein Theil bedeckt jedoch den Rand der Flüssigkeit und lässt sich in Form von Blättchen, die an der Unterseite häufig schwarz sind, abnehmen. Beim Eindampfen in Platin hat man die Entstehung der Krystalle nicht so sicher in seiner Gewalt, aber dieselben haften dann nicht fest an den Wänden, sondern erfüllen die Flüssigkeit als flimmernde, messinggelbe Blättchen. In jedem Falle sind sie sehr schwierig rein zu erhalten, weil sie sich sowohl beim Benetzen mit Wasser, als auch beim Trocknen über Schwefelsäure sehr leicht zersetzen.

Aus geschmolzenem Fluorsilber entstehen sie durch Aufnahme von Wasser und Abgabe von Flusssäure. Man findet daher in der Regel geschmolzenes Fluorsilber, das in nicht vollkommen trockenen Gefässen aufbewahrt war, insbesondere an den Bruchflächen mit schönen, gelben Krystallen überzogen.

Dass hiebei keine Einwirkung von Seite des Sauerstoffes der Luft stattfindet, geht daraus hervor, dass in einer luftfreien, aber mit feuchter Kohlensäure erfüllten Röhre die Bildung der Verbindung eben so rasch erfolgt wie an feuchter Luft. Auch die so entstandenen Krystalle sind nicht zu isoliren.

Endlich entstehen dieselben vorübergehend und in geringer Menge, wenn man die wasserhellen Krystalle der Verbindung $AgFl + 4Aq.$ über Schwefelsäure trocknen lässt. Dieselben erhalten hierbei einen gelblichen Ueberzug. Mit Wasser in genügender Menge zusammengebracht, lösen sich die gelben Krystalle unter

Abscheidung von Silberoxyd. Von Letzterem scheint jedoch ebenfalls ein Theil in Lösung zu gehen. Eine solche Lösung giebt dann mit Kohlensäuregas einen Niederschlag von kohlensaurem Silberoxyd, während eine reine Fluorsilberlösung unverändert bleibt. Das Gewicht des abgeschiedenen Silberoxydes ist wechselnd.

Diese Verhältnisse lassen auf die Zusammensetzung eines Oxyfluorides schliessen, womit auch folgende Analyse ziemlich übereinstimmt:

0,085 Grm. Substanz gaben beim Erhitzen 0,0725 Grm. Silber.

Ag_2	216	85,71	85,29
Fl	19	—	—
H	1	—	—
Θ	16	—	—
	252		

Für die Wahrscheinlichkeit dieser Formel spricht noch der Umstand, dass die Substanz leichter in der Silberschale und überhaupt in solchen Lösungen entsteht, welche nicht stark sauer sind, ferner die Entstehung aus dem wasserfreien Fluorsilber unter Wasseraufnahme und Flusssäureabgabe, die durch folgende Gleichung ausgedrückt werden kann:

$$2Ag\,Fl + H_2\Theta = AgFl,\,AgH\Theta + HFl.$$

Endlich wird obige Formel noch durch die Analogie mit der von Finkener[1]) aufgestellten, des entsprechenden Quecksilbersalzes $Hg_2FlH\Theta$ unterstützt.

(Fortsetzung folgt.)

1) Diese Zeitschr. IV, 21.

Dr. E. Frankland. **Ueber eine neue Reihe von organischen Verbindungen, welche Bor enthalten.**

(Fortsetzung von Seite 678.)

Bortrimethyl.

Darstellung. Ungefähr 2 Unzen Borsäureäther wurden in einer kleinen Flasche mit mehr als 2 Unzen einer ätherischen Lösung von Zinkmethyl von solcher Stärke, dass sie in hohem Grade von selbst entzündlich war, gemischt. Die Flasche lose verkorkt wurde für einige Stunden in eiskaltes Wasser gestellt, bis die Reaction vollendet war. Es wurde dann ein gebogenes Rohr eingesetzt, welches das Gas in eine mit einer Kältemischung von Eis und Kochsalz umgebene Flasche führte, und diese stand weiter in Verbindung mit einem andern Gefäss mit etwa $^1/_2$ Unze starker Ammoniakflüssigkeit. Die Luft in dem ganzen Apparat war vorher durch Stickstoff ersetzt und dann die Flasche, welche das Reactionsgemisch enthielt, aus dem eiskalten Wasser herausgenommen worden. Es begann sogleich eine langsame Gasentwicklung, welche durch Eintauchen der Flasche in kaltes Wasser aufgehalten werden konnte. Zuletzt wurde allmälig erwärmt. Beim Durchgang des Gases durch die abgekühlte Flasche wurde fast die ganze Menge des Aethers und Zinkäthyls verdichtet. In der Ammoniakflüssigkeit wurde das borhaltige Gas vollständig absorbirt, während andere Gase hindurchpassirten. Es bildete sich sehr bald eine über dem Ammoniak schwimmende Flüssigkeitsschicht, welche an Menge zunahm, so lange die Gasentwicklung dauerte. Der Rückstand in dem Reactionsgefäss erstarrte krystallinisch.

Die ammoniakalische Lösung des Gases wurde nun mit verdünnter Schwefelsäure, welche durch ein Trichterrohr eingegossen wurde, so lange versetzt, bis das überschüssige Ammoniak gesät-

tigt war. Dann wurden von Zeit zu Zeit einige Tropfen zugesetzt, um das Gas zu entwickeln. Dieses wurde durch einen mit Schwefelsäure gefüllten Liebig'schen Kugelapparat in einen Quecksilbergasometer geleitet. Anfangs liess man das Gas frei durch das Quecksilber hindurchgehen, bis eine Probe vollständig von Ammoniak absorbirt wurde, zum Zeichen, dass aller Stickstoff aus dem Apparat verdrängt war. Dann würde es gesammelt.

Analyse. Eine unbestimmte Menge des Gases wurde über glühendes Kupferoxyd geleitet und die gebildeten Producte Kohlensäure und Wasser auf gewöhnliche Weise in gewogenen Apparaten aufgefangen. Es wurden 0,5875 grm. Kohlensäure und 0,3664 grm. Wasser erhalten. Hieraus berechnet sich ein Verhältniss von Kohlenstoff zu Wasserstoff wie 2 : 3.

Die spec. Gew. Bestimmung ergab 1,9108, die Berechnung verlangt 1,93137, wenn man die Formel

$$Bo\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right.$$

als Ausdruck der Zusammensetzung des Gases annimmt.

Die Bildung desselben versinnlicht Verf. durch folgende Gleichung:

$$2Bo\left\{\begin{matrix}C_4H_5O_2\\C_4H_5O_2\\C_4H_5O_2\end{matrix}\right. + 2Zn_2\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right. = 2Bo\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right. + 6O_2\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\Zn.\end{matrix}\right.$$

Eigenschaften. Bei gewöhnlicher Temperatur und noch bei — 16° ein farbloses durchsichtiges Gas von eigenthümlichem unerträglich stechendem Geruch, die Schleimhäute stark angreifend und ungemein zu Thränen reizend. Bei 10° unter einem Druck von 3 Atmosphären verdichtet es sich zu einer farblosen durchsichtigen, sehr beweglichen Flüssigkeit. In Wasser sehr wenig, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich. An der Luft entzündet es sich von selbst und brennt mit einer leuchtenden grünen Flamme, welche stark russt, wenn ihr Volum bedeutend ist. Mit Luft oder Sauerstoff gemischt explodirt es mit grosser Heftigkeit. Bei sehr langsamem Eintreten in die Atmosphäre brennt es mit einer schwachen blauen Flamme, die bei Tageslicht nicht sichtbar ist und so

wenig Wärme entwickelt, dass man den Finger ohne Schaden längere Zeit hineinhalten kann. Es findet dabei nur theilweise Oxydation statt und es entstehen Körper, denen Verf. den stechenden Geruch des Gases zuschreibt.

Durch Stickoxyd oder Jod wird es nicht angegriffen. Bichromsaures Kali in Lösung wirkt wenig darauf, bei Zusatz von Schwefelsäure wird die Chromsäure rasch reducirt. Lässt man das Gas durch Wasser in Chlorgas eintreten, so verbrennt jede Blase explosionsartig mit hellem Aufblitzen unter Abscheidung von Kohle. Es zeigt keine Neigung, sich mit Säuren zu verbinden.

Concentrirte Schwefelsäure wirkt nicht darauf ein, ebenso Jodwasserstoff. Dagegen wird es leicht durch Alkali und Ammoniaklösung absorbirt. Wird z. B. Bormethylgas gemischt mit einem halben Vol. Sumpfgas durch eine nur $^1/_2$ Zoll tiefe Schicht concentrirter Ammoniaklösung in sehr raschem Strome geleitet, so entgeht auch nicht eine Spur Bormethyl der Absorption.

Verbindung des Bormethyls mit Ammoniak, $NH_3 + Bo(C_2H_3)_3$. Wenn trockenes Ammoniakgas mit gleichem Vol. Bormethylgas zusammenkommt, so findet, indem sich die beiden Gase zu einer krystallinischen Verbindung verdichten, beträchtliche Wärmeentwicklung statt. Beim Einleiten von Bormethyl in wässriges Ammoniak bildet sich eine oben aufschwimmende Schicht, welche im leeren Raume zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Diese wurde durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt und analysirt.

Analyse.	Als Mittel von 2 Analysen		
	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Bor.
gefunden	49,77	16,74	19,07
berechnet	49,39	16,46	19,20

für die Formel $NH_3 + Bo(C_2H_3)_3$.

Die etwas zu hohen Zahlen für Kohlenstoff und Wasserstoff schreibt Verf. einem geringen Rückhalt an Aether zu, die Krystalle konnten ihrer grossen Flüchtigkeit wegen nicht lange über Schwefelsäure gelassen werden.

Eigenschaften. Die Krystalle scheiden sich aus ihrer Lösung in prächtigen baumartigen Verwachsungen aus und verflüchtigen sich an der Luft rasch, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Ge-

schmack kaustisch und bitter. Geruch eigenthümlich an den des Ammoniaks und Bormethyls erinnernd. Schmelzpunkt 56° C. Siedepunkt 110°. Sublimirbar in einem Strom Luft oder Kohlensäure schon bei mässigem Erwärmen.

Dampfdichte	bei 119°	bei 130°	bei 139° C.
gefunden	1,251	1,258	1,250
berechnet		1,25933	

Die Formel der Verbindung entspräche somit einer Condensation auf 4 Volumen ($H_2O_2 = 2$ Vol.) welche gewöhnlich als eine abnorme betrachtet und durch die Annahme erklärt wird, dass die Verbindung im Dampfzustand eine Spaltung erleidet. Um einen directen Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme im vorliegenden Fall zu gewinnen, hat Verf. folgenden Versuch angestellt.

Eine gewisse Menge der Verbindung wurde in eine gradurte Glasröhre gebracht, diese mit Quecksilber gefüllt und durch Quecksilber abgesperrt. Der Apparat wurde sodann in einem Oelbad erhitzt und das Volum des Dampfs beobachtet. Nachdem dann der Apparat wieder erkaltet war, wurde ein Stück Kupferchlorid in der Röhre aufsteigen gelassen und diese wiederum erwärmt. Als die Siedetemperatur der Verbindung erreicht war, kochte sie langsam vom Kupferchl orid aus und der Dampf erfüllte denselben Raum wie vorher. Nach 2 bis 3 Minuten fing aber das Quecksilber an, zu steigen und stieg so lange, bis sich der mit Gas gefüllte Raum auf die Hälfte vermindert hatte.

Der Versuch ergab:

Corr. Vol. des Dampfes vor Einführung des Kupferchlorides 35,67 C.C.
Corr. Vol. des Dampfes nachher . . . . 17,85 C.C.

Das noch übrige Gas war reines Bormethyl. Verf. hält diesen Versuch nicht für vollständig hinreichend, da immerhin das Kupferchlorid zersetzend auf die Verbindung eingewirkt haben könnte. Jedenfalls, war das Volum eine Zeit lang ebenso gross wie vorher, als kein Kupferchlorid vorhanden war, und man sollte doch denken, dass das Kupferchlorid bei unmittelbarer Berührung wie im Anfang des Versuchs seine zersetzende Wirkung hätte besser ausüben können als nachher.

Die Verbindung des Bormethyls mit Ammoniak absorbirt bei gewöhnlicher Temperatur und tagelanger Berührung kaum eine Spur Sauerstoff. Mit Luft erhitzt entzündet sie sich schon unterhalb 100°. Auch ihr Dampf ist sehr entzündlich. Es traten sogar oft Explosionen ein, wenn die Borverbindung unter die Glocke der Luftpumpe gestellt und Luft ausgepumpt wurde.

Das Bormethylgas wird auch von Anilin mit grosser Begierde absorbirt. Säuren entwickeln das Gas wieder unverändert.

Phosphorwasserstoff PH_3 übt keine Einwirkung aus. Ein Gemisch der beiden Gase entzündet sich von selbst und brennt mit gelblich weisser Flamme ohne grüne Färbung.

Verbindung des Bormethyls mit Kali, Natron, Kalk und Baryt.

Wässriges Kali absorbirt das Gas mit grosser Begierde. Die Lösung trocknet im leeren Raum zu einer gummiartigen Masse ein, welche kaum Spuren von Krystallisation erkennen lässt. Die Verbindung lässt sich noch leichter erhalten, wenn man die Ammoniakverbindung mit unzureichender alkoholischer Kalilösung zersetzt. Im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet das freie Ammoniak und die überschüssige Ammoniakverbindung. Diese wird zersetzt und die Kaliverbindung wird dann in einer Atmosphäre von Bormethyl eingedampft. Bei der Analyse wurde 47,93 Kali und 42,86 Bormethyl gefunden, während die Formel $KO + Bo(C_2H_3)_3$ 45,67 Kali und 54,33 Bormethyl verlangt. Auch von wässrigem einfach kohlensaurem Kali wird das Bormethyl rasch absorbirt wahrscheinlich unter Bildung von doppeltkohlensaurem Kali. Die Kaliverbindung wird von Säuren leicht, sogar von Kohlensäure zersetzt.

Die Verbindungen mit Natron, Kalk, Baryt sind ähnliche Körper, sie sind alle leicht löslich in Wasser und reagiren alkalisch. Sie absorbiren Sauerstoff nur sehr langsam.

Wegen der grossen Schwierigkeit, selbstentzündliche Gase langsam zu oxydiren, hat Verf. die Oxydationsproducte des Bormethyls nicht weiter verfolgt.

Verf. schliesst mit der Bemerkung, es könne kaum bezweifelt werden, dass durch Behandlung des Borsäureäthyläthers mit den

Zinkverbindungen höherer Alkoholradicale homologe Borverbindungen erhalten werden können.

(Bezüglich der Bildung der zwei Verbindungen des Bors mit Alkoholradicalen (*Alkylen*) bei Einwirkung von Borsäureäthyläther auf Zinkäthyl oder Zinkmethyl denkt sich Verf., dass das Alkoholradical aus der Verbindung mit Zink an die Stelle des Sauerstoffs in der Borsäure getreten sei und er verwirft die Ansicht von Kekulé, welche dieser in seinem Lehrbuch der organischen Chemie geltend gemacht hat und wonach die Einwirkung des Zinkäthyls nur darin bestehe, dass es dem Borsäureäther den Sauerstoff entziehe.

Wenn sich Verf. denkt, dass das Bortriäthyl und Bortrimethyl so entstanden ist, dass an die Stelle des in dem Borsäurehydrat

$$Bo\begin{cases}\Theta H\\ \Theta H\\ \Theta H\end{cases}$$

mit dem Bor direct verbundenen Sauerstoffs Aethyl getreten ist, so bin ich mit ihm einverstanden.

Ich denke mir den Prozess der Bildung der Bortrialkyle aus dem Borsäureäthyläther einfach so, dass an die Stelle von drei Sauerstoffaffinitäten, welche mit dem Bor verbunden waren, drei Kohlenstoffaffinitäten getreten sind und dass sich das Zink, welches vorher mit Kohlenstoffaffinitäten verbunden war, mit den Sauerstoffaffinitäten vereinigt hat:

$$2Bo\begin{cases}\Theta C_2H_5\\ \Theta C_2H_5\\ \Theta C_2H_5\end{cases} + 3Zn\begin{cases}CH_3\\ CH_3\end{cases} = 3Zn\begin{cases}\Theta C_2H_5\\ \Theta C_2H_5\end{cases} + 2Bo\begin{cases}CH_3\\ CH_3\\ CH_3\end{cases}$$

wenn man es einfach ausdrücken will, so ist es eine Wechsel-Substitution von Sauerstoff und Kohlenstoff, deren Affinitäten zum Theil durch andere Körper gebunden sind.) E.

Aus den Verhandlungen des naturhistorisch-medicinischen Vereins zu Heidelberg. (Band II.)

L. Carius. Ueber die Sulfhydrate mehräquivalentiger Alkoholradicale. [1]

Am 25. Juli 1862.

In einer früheren vorläufigen Mittheilung habe ich zwei dem Glycerin entsprechende Sulfhydrate beschrieben, und daran einige Betrachtungen geknüpft über den wahrscheinlichen Zusammenhang des in denselben durch Behandlung mit Metalloxyden oder Salzen ersetzbaren Wasserstoffes mit ihrem Schwefelgehalte, und ferner über die durch Oxydation dieser Sulfhydrate wahrscheinlich entstehenden Säuren. Die Untersuchung hat die früher gemachten Voraussetzungen im Wesentlichen bestätigt.

Die Darstellung der drei dem Glycerin entsprechenden Sulfhydrate, $\left.\begin{matrix}O_2\\S\end{matrix}\right\}\begin{matrix}C_3H_5\\H_3\end{matrix}$, $\left.\begin{matrix}O\\S_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}C_3H_5\\H_3\end{matrix}$, $S_3\left\{\begin{matrix}C_3H_5\\H_3\end{matrix}\right.$, geschieht für alle drei nach derselben Methode, Zersetzung der correspondirenden Chloride,

$$\left.\begin{matrix}O_2\\Cl\end{matrix}\right\}\begin{matrix}C_3H_5\\H_2\end{matrix},\quad \left.\begin{matrix}O\\Cl_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}C_3H_5\\H_3\end{matrix},\quad Cl_3,C_3H_5.$$

Diese Zersetzung gelingt in allen drei Fällen aber nur dann gut, wenn die doppelte zur Zersetzung erforderliche Menge von Kaliumsulfhydrat angewandt wird, mit andern Worten soviel, dass das entstandene Sulfhydrat in die Kaliumverbindung übergehen kann, z. B.

$$\left.\begin{matrix}O_2\\Cl\end{matrix}\right\}\begin{matrix}C_3H_5\\H_2\end{matrix} + \left(S\left\{\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right.\right)_2 = SH_2 + ClK + \left.\begin{matrix}O_2\\S\end{matrix}\right\}\begin{matrix}C_3H_2\\H_2K\end{matrix}.$$

Auf 1 Mol. Dichlorhydrin müssen dann 4 Mol., auf 1 Mol. Trichlorhydrin 6 Mol. Kaliumsulfhydrat verwendet werden. Wendet man weniger Kaliumsulfhydrat, also nur 1, 2 und 3 Mol. an, so gehen die Reactionen bei kurzem Sieden der Flüssigkeit dennoch der eben genannten Gleichung entsprechend vor sich; destillirt man aber den Alkohol grösstentheils ab, so wird das noch unzersetzt gebliebene Chlorid dabei zum Theil dadurch verändert, dass es auf die entstandene Kaliumverbindung des neuen Sulfhy-

1) C=12; O=16; S=32.

drates einwirkt, und Chlorkalium und einen neuen kohlenstoffreicheren und schwefelärmeren Körper bildet. Bei längerem Kochen der alkoholischen Lösung, auch wenn Kaliumsulfhydrat in grossem Ueberschuss vorhanden ist, verlieren die zuerst entstandenen Sulfhydrate des Glycerins die Elemente von Schwefelwasserstoff und bei dem Mono- und Di-Sulfhydrat zugleich die von Wasser unter Bildung von ähnlichen Körpern, wie sie bei Anwendung von überschüssigem Chlorid erzeugt werden.

Wenn genügend Kaliumsulfhydrat angewandt wurde, so ist bei allen drei Sulfhydraten nach halbstündigem Sieden der Lösung die Bildung beendigt; Glycerinmono- und Glycerindi-Sulfhydrat befinden sich dann vollkommen in Lösung als Kaliumverbindungen; die Kaliumverbindung des Glycerintrisulfhydrates ist dagegen so unbeständig, dass der grösste Theil des Trisulfhydrates in farblosen zähflüssigen Tropfen in dem ausgeschiedenen Chlorkalium vertheilt und nur noch wenig in Lösung befindlich ist. Die Gewinnung der Sulfhydrate ist daher von jetzt an verschieden. Von den drei Sulfhydraten ist das Monosulfhydrat noch zähflüssiger, das Trisulfhydrat etwas leichter flüssig als Glycerin bei gewöhnlicher Temperatur. Ihr Geruch ist bei jedem verschieden, in der Wärme sehr unangenehm und durchdringend. Alle drei sind unlöslich in Aether, während ihre Löslichkeit in Wasser und Alkohol mit zunehmendem Schwefelgehalte abnimmt.

Ihre spec. Gewichte bilden mit dem des Glycerins eine Reihe,

$$O_3\left\{\begin{matrix}C_3H_5\\H_3\end{matrix}\right. \text{ bei } 15^\circ = 1{,}263$$

$$\begin{matrix}O_2\\S\end{matrix}\left\{\begin{matrix}C_3H_5\\H_3\end{matrix}\right. \text{ bei } 14^\circ{,}4 = 1{,}295$$

$$\begin{matrix}O\\S_2\end{matrix}\left\{\begin{matrix}C_3H_5\\H_3\end{matrix}\right. \text{ bei } 14^\circ{,}4 = 1{,}342$$

$$S_3\left\{\begin{matrix}C_3H_5\\H_3\end{matrix}\right. \text{ bei } 14^\circ{,}4 = 1{,}381$$

In den drei Sulfhydraten werden durch Umlegung mit den Salzen von sog. schweren Metallen soviel Wasserstoffatome durch Metall ersetzt, als das betreffende Sulfhydrat Schwefelatome enthält; so sind z. B. die Kupferverbindungen zusammengesetzt:

$$O_2\left\{\begin{matrix}C_3H_5\\ S\,H_2\,Cu\end{matrix}\right. \quad O\left\{\begin{matrix}C_3H_5\\ S_2\,H\,Cu_2\end{matrix}\right. \quad S_3\left\{\begin{matrix}C_3H_5\\ Cu_3\end{matrix}\right.$$

Man erhält diese Metallverbindungen am besten durch Zusatz alkoholischer Lösungen der betreffenden Metallsalze zu ebensolchen Lösungen des Sulfhydrates. Die mit Quecksilber- oder Kupfer-Chlorid erhaltenen Fällungen enthalten aber noch Chlor, welches durch Waschen mit Wasser nicht, wohl aber durch Waschen mit einer Lösung von kohlensaurem Natron entfernt werden kann, wodurch die Kupfer- oder Quecksilberverbindung rein erhalten wird. Die Bleiverbindung wird durch neutrales oder basisches essigsaures Blei, die Silberverbindung durch salpetersaures Silber direct rein gefällt.

Diese Metallverbindungen sind amorph; in Wasser und Alkohol unlöslich, verschieden gefärbt, die Bleiverbindungen schön gelb, und erweichen meist schon unter 100° ohne Zersetzung zu zähen Massen ohne eigentlich zu schmelzen. Sie werden durch Schwefelkalium leicht unter Abscheidung des Metalls als Schwefelmetall zerlegt.

Die drei Sulfhydrate werden durch Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. in gelinder Wärme sehr lebhaft, bei gewöhnlicher Temperatur allmälig oxydirt; dabei entwickeln sich reichlich rothe Dämpfe, und das noch unveränderte Sulfhydrat färbt sich intensiv roth; diese Färbung verschwindet an der Luft oder auf Zusatz von Wasser, und rührt daher wohl nur von einer Absorption von Stickoxydgas oder salpetriger Säure her. Die Sulfhydrate werden durch die erste Einwirkung der Salpetersäure in zerreibliche, hornartige Massen verwandelt, welche sich dann allmälig auflösen. War bei der Oxydation nicht genügend Salpetersäure vorhanden, so löst sich der zähflüssige Abdampfungsrückstand in wenig Wasser wohl klar auf, bei Zusatz von viel Wasser scheiden sich aber ähnliche Substanzen aus wie die durch die erste Einwirkung der Salpetersäure gebildeten. Bei überflüssiger Salpetersäure wird dagegen die zuerst gebildete Säure in Oxalsäure und Schwefelsäure verwandelt. Ist die Oxydation vollständig, so löst man den Abdampfrückstand in Wasser, neutralisirt mit kohlensaurem Blei und kann dann aus der filtrirten Lösung das Bleisalz oder die freie Säure und daraus die andern Salze erhalten.

Glycerinmonosulfhydrat liefert durch Oxydation eine neue Säure, welche ich Glycerinmonoschweflige Säure nennen will; sie ist zusammengesetzt nach der Formel $O_4\begin{cases}SO''\\C_3H_5''', H_3'\end{cases}$ und also durch Aufnahme von 3 At. O auf das eine At. S des Sulfhydrates entstanden. Sie ist eine gelbliche, gummiartige, feste Masse, die an der Luft zerfliesst, und sich leicht in Wasser und Alkohol zu stark sauren Flüssigkeiten löst.

Die Salze, $O_4\begin{cases}SO\\C_3H_5,H_2Me,\end{cases}$ sind sämmtlich in Wasser leicht löslich, in starkem Alkohol unlöslich; sie sind sehr schwer krystallisirbar, die Lösungen trocknen bei rascherem Verdampfen zu völlig amorphen, durchscheinenden und spröden Massen ein, die an der Luft feucht werden. Stellt man die syrupartige concentrirte Lösung des Kalium-, Barium-, oder Bleisalzes über Schwefelsäure, so verwandelt sie sich nach mehreren Tagen in eine Masse mikroskopischer Nadeln; von diesen krystallisirten Salzen wird nur das Kaliumsalz an der Luft feucht. Das Kupfersalz zeichnet sich durch intensiv grüne Farbe seiner Lösung aus. Die Salze können ohne zersetzt zu werden auf 130° erhitzt werden und liefern mit überschüssigem Phosphorsuperchlorid: Phosphoroxychlorid, Chlorthionyl und Trichlorhydrin:

$$O_4\begin{cases}SO\\C_3H_5, H_2Me\end{cases} + (PCl_5)_4 = (Cl_3PO)_4 + (ClH)_2 + ClMe$$
$$+ Cl_3C_3H_5 + Cl_2SO.$$

Während gewöhnlich nur 1 At. H der glycerinmonoschwefligen Säure durch Metalle ersetzt ist, bildet sie doch auch ein Bleisalz mit 3 At. Metall, $O_4\begin{cases}SO\\C_3H_5Pb_3\end{cases}$, welches als käsiger im Wasser und Alkohol ganz unlöslicher Niederschlag aus der Lösung des neutralen Bleisalzes durch basisch essigsaures Blei gefällt wird.

Glycerindisulfhydrat und Glycerintrisulfhydrat verhalten sich bei der Oxydation mit Salpetersäure vollkommen ähnlich dem Monosulfhydrat; die dabei entstehenden Säuren können in derselben Weise gewonnen werden, sind aber nicht die Verbindungen, welche den beiden Sulfhydraten unmittelbar durch Aufnahme von je 3

At. O auf 1 At. S des Sulfhydrates entsprechen. Die beiden Sulfhydrate erleiden nämlich durch die erste Einwirkung der Salpetersäure eine Zersetzung und die dabei entstehenden kohlenstoffreicheren Verbindungen werden dann erst oxydirt. Dieselbe Säure, welche so durch Oxydation des Disulfhydrates erhalten wird, entsteht auch durch Oxydation der durch Erhitzen des Disulfhydrates auf 130° entstehenden Verbindung, $\left.\begin{matrix}O\\S_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}(C_3H_5)_2\\H_2\end{matrix}$, nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}O\\S_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}(C_3H_5)_2\\H_2\end{matrix} + O_9 = O_7\left\{\begin{matrix}(SO)_3\\(C_3H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right.$$

Letztere Säure ist zweibasisch, und der Glycerinmonoschwefligsäure sehr ähnlich, und ebenso ihre Salze den Salzen der letztern. Das Baryumsalz dieser Säure, $O_7\left\{\begin{matrix}(SO)_3\\(C_3H_5)_2\\Ba_2\end{matrix}\right.$ mit überschüssigem Phosphorsuperchlorid erwärmt, giebt ohne Nebenproducte Phosphoroxychlorid, Chlorthionyl, Trichlorhydrin und Chlorbaryum. Ueberschüssige Salpetersäure verwandelt die freie Säure sehr leicht in Oxalsäure, Schwefelsäure und Glycerinmonoschwefligsäure.

Die drei Sulfhydrate werden schon in gelinder Wärme allmälig zersetzt; rasch erfolgt diese Zersetzung über 100°, wahrscheinlich nach den Gleichungen:

$$\left[\left.\begin{matrix}O\\S_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}C_3H_5\\H_3\end{matrix}\right]_2 \text{ bei } 120° = SH_2 + OH_2 + \left.\begin{matrix}O\\S_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}(C_3H_5)_2\\H_2\end{matrix}$$

$$\left[\left.\begin{matrix}O\\S_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}C_3H_5\\H_3\end{matrix}\right]_2 \text{ bei } 130° = SH_2 + OH_2 + \left.\begin{matrix}O\\S_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}(C_3H_5)_2\\H_2\end{matrix}$$

$$S_3\left\{\begin{matrix}C_3H_5\\H_5\end{matrix}\right. \text{ bei } 140° = SH_2 + S_2\left\{\begin{matrix}C_3H_5\\H\end{matrix}\right.$$

Die so entstandenen Verbindungen lassen sich bis 150° ohne weitere Zersetzung erhitzen, bei höherer Temperatur aber werden sie unter Ausstossen übelriechender Dämpfe verkohlt. Sie sind alle drei farblose, dem geronnenen Eiweiss zum Verwechseln ähnliche Körper, die nur in absolutem Alkohol bei längerem Kochen etwas löslich sind; die Lösungen geben mit Metallsalzen meist schmutzig gelbgefärbte flockige Fällungen von Verbindungen mit

dem betreffenden Metall; die Fällungen durch Kupfer- oder Quecksilberchlorid enthalten zugleich Chlor.

Ich vermuthete früher, dass die bekannte Isäthionsäure, die bis dahin nur durch Einwirkung wasserfreier Schwefelsäure auf Aethylen, Aethyl-Alkohol oder Aether erhalten wurde, nicht wie man annahm eine einbasische Säure mit Aethylverbindung sei, sondern vom Aethylen abstammend eine zweibasische Säure sei, und habe dies bestätigt gefunden.

Dem Aethylenalkohol entspricht ausser dem bekannten Disulfhydrat noch ein neues Oxysulfhydrat $\begin{matrix} O \\ S \end{matrix}\Big\{\begin{matrix} C_2H_4 \\ H_2 \end{matrix}$. Letzteres habe ich dargestellt durch Umsetzung von Aethylenoxychlorür mit Kaliumsulfhydrat, welcher Versuch genau so und mit ähnlichen Vorsichtsmassregeln ausgeführt wird, wie für Glycerindisulfhydrat angegeben. Aethylenmonosulfhydrat ist eine farblose, öligflüssige, schwach nach Mercaptan riechende Flüssigkeit, deren Lösung durch Metallsalze gefällt wird, indem 1 At. Wasserstoff durch Metall ersetzt wird, ganz wie meiner früheren Annahme nach der Schwefelgehalt verlangt. — Aethylenmonosulfhydrat liefert durch Oxydation Isäthionsäure, identisch mit der nach der alten Methode dargestellten.

Diese neue Bildung der Isäthionsäure ist:

$$\begin{matrix} O \\ S \end{matrix}\Big\{\begin{matrix} C_2H_4 \\ H_2 \end{matrix} + O_3 = O_3\left\{\begin{matrix} SO \\ C_2H_4 \\ H_2 \end{matrix}\right. .$$

Das einfache Sulfid des Aethylens, SC_2H_4, eine schon bekannte Substanz, muss durch Oxydation mit Salpetersäure ebenfalls Isäthionsäure geben; da dasselbe leicht darzustellen ist, so lässt sich darauf wahrscheinlich eine leichte Methode zur Darstellung der Säure gründen.

A. W. Hofmann. **Notiz über das Dimethylamin.**

Compt. rend. LV, 749.

Schon vor langer Zeit fand Verf. beim Studium der Einwirkung von Jodmethyl auf Ammoniak unter den Producten der Reaction das Dimethylamin auf. Die Quantität von Dimethylam-

moniumjodür ist aber sehr gering im Vergleich mit der Menge von Mono-, Tri- und besonders Tetramethylammoniumjodür, die dabei entsteht, ganz abgesehen vom gewöhnlichen Jodammonium, das sich in sehr reichlichem Maasse bildet. Verf. musste sich damals mit annähernden Platinbestimmungen begnügen, um die Bildung jenes Körpers festzustellen. Als er kürzlich eine Probe von Dimethylamin darzustellen hatte, versuchte er eine neuere Reaction, die diesen Körper liefern soll, nämlich die von Kalikalk auf saures schwefligsaures Aldehyd-Ammoniak.

Gössmann,[1]) der zuerst diese Einwirkung ausführte, glaubte dadurch Aethylamin erhalten zu haben, und es schien ihm diese Reaction ein sehr geeignetes Mittel zur Gewinnung jener Substanz. Petersen[2]) erkannte aber die entstehende Substanz als dem Aethylamin isomeres Dimethylamin und fand, dass die Reaction keineswegs so glatt und leicht verlaufe, wie Gössmann glaubte. Es zeigen auch schon seine Analysen, dass er nur geringe Mengen von Substanz zur Verwendung hatte.

Verf. wiederholte also den Versuch und erhielt ebenfalls nur so unbedeutende Quantitäten eines entzündlichen Ammoniaks, dass sie selbst durch Verarbeitung einer ziemlich grossen Portion nicht zu einer Analyse hinreichten.

Er kehrte daher zu seinem anfänglichen Process der Einwirkung von Jodmethyl auf Ammoniak zurück und es gelang ihm leicht durch Anwendung desselben Verfahrens, das er zur Trennung der Aethylbasen benutzte, auch das Dimethylamin aus dem Gemenge der durch die Reaction erzeugten Ammoniake zu isoliren.

Wird eine alkoholische Lösung von Ammoniak und Jodmethyl in einem mit Kühler versehenen Kolben leicht erwärmt, so verwandelt sie sich schnell in ein krystallinisches Gemenge von gewöhnlichem Jodammonium mit Mono-, Di-, Tri- und Tetramethylammoniumjodür. Die leicht löslicheren Jodüre werden von dem schwierig löslichen Tetramethylammoniumjodür getrennt, abgedampft und mit Kali destillirt. Die erhaltenen freien Basen werden mit Kalihydrat getrocknet und durch eine

---

1) Ann. Chem. Pharm. XCI, 122.

2) Ann Chem. Pharm. CII, 317.

gut abgekühlte Röhre getrieben, wodurch sich das Dimethylamin, Trimethylamin und ein Theil des Methylamins verdichtet, während das Ammoniak und der Rest des Methylamins gasförmig bleibt und durch Wasser absorbirt wird.

Das Gemenge der drei methylirten Basen wird mit Oxalsäureäther behandelt, wodurch das Methylamin sofort in eine feste krystallinische Masse von Dimethyloxamid verwandelt wird.

$$C_4H_8N_2O = \left.\begin{matrix}(C_2O_2)'' \\ (CH_3)_2 \\ H_2\end{matrix}\right\} N_2 ;$$

das Dimethylamin geht dabei in dimethyloxaminsaures Aethyl über

$$C_6H_{11}NO_3 = \left.\begin{matrix}[(C_2O_2)''(CH_3)_2N] \\ (C_2H_5)\end{matrix}\right\} O$$

welches eine zwischen 240° und 250° siedende Flüssigkeit darstellt; das Trimethylamin bleibt unangegriffen und kann durch Destillation des Gemenges auf dem Wasserbade, getrennt werden.

Das dimethyloxaminsaure Aethyl wird durch Behandlung mit kaltem Wasser, in welchem es leicht löslich ist, vom Dimethyloxamid getrennt. Mit Kalihydrat destillirt, liefert das dimethyloxaminsaure Aethyl dann oxalsaures Kali und ein Gemenge von Alkohol und Dimethylamin. Wird das Product der Destillation mit Salzsäure abgedampft, so entsteht krystallisirtes Dimethylammoniumchlorür, das durch Behandlung mit einem Alkali reines Dimethylamin liefert.

Das Dimethylamin ist ein starkes Alkali von ausgesprochenem ammoniakalischen Geruch, leicht löslich in Wasser und im Besitz aller allgemeinen Eigenschaften jener Körperklasse. Der Siedepunkt fällt merkwürdigerweise mit dem des Trimethylamins zusammen; das Dimethylamin siedet zwischen 8° unnd 9°, während der Siedepunkt des Trimethylamins, gleichzeitig ermittelt, bei 9°,3 gefunden wurde.

Verf. bestimmte die Zusammensetzung des Dimethylamins durch d[illegible] A[illegible]yse des Platin- und Goldsalzes. Das erstere, ein sehr schönes [illegible]z, krystallisirt in langen glänzenden Nadeln, die die Flüssigkeit in der ganzen Ausdehnung des Gefässes durchziehen. Es enthält

$$C_2H_8[illegible]PtCl_3 = [(C H_3)_2H_2N]Cl, PtCl_2.$$

Das Goldsalz, welches auch sehr gut krystallisirt, hat eine analoge Zusammensetzung

$$C_2H_8NAuCl_4 = [(CH_3)_2H_2N]Cl, AuCl_3.$$

Würde das durch Destillation von saurem schwefligsaurem Aldehyd-Ammoniak mit Kalk erhaltene Product die geringste Spur von Dimethylamin enthalten, so würde dies durch die Bildung des charakteristischen Platinsalzes gewiss angezeigt werden, aber es ist dem Verf. niemals gelungen, das Salz aus diesen Destillationsflüssigkeiten zu erhalten.

Dessaignes. Ueber zwei neue organische Säuren.

Compt. rend. LV, 769.

Verf. hat durch Behandlung des Sorbins nach Liebig's Methode zwei Säuren erhalten, von denen die eine gewöhnliche Traubensäure war, wie ihre Form und die Zusammensetzung ihres Kalksalzes zeigte, und die andere Rechtsweinsäure. Diese lieferte zu gleichen Theilen mit gewöhnlicher Weinsäure vermischt, keine Traubensäure und lenkte nach einem Versuch, den Chautard anstellte, den polarisirten Strahl nach rechts ab.

Verf. hat nun durch successive Behandlung des sauren Syrups, von dem er soviel als möglich das saure traubensaure und saure weinsaure Ammoniak getrennt hatte, mit essigsaurem Kalk und essigsaurem Blei zwei Säuren erhalten, deren Reinigung langwierig und schwierig war. Die eine, die besonders in dem Niederschlag durch essigsaures Blei enthalten ist und für die Verf. den Namen *Aposorbinsäure* vorschlägt, zeigt folgende Eigenschaften: sie krystallisirt in verwirrten Platten, selten hat Verf. dünne Rhomboeder beobachtet; 100 Th. der Säure erfordern bei 15° 163 Th. Wasser zur Lösung. Sie verwittert nicht im Vacuum und verliert bei 100° nichts an Gewicht; sie schmilzt unter Wasserverlust gegen 110°, bei 170° schäumt sie auf und färbt sich, bei 200° bleibt eine schwarze blasige Masse zurück. Die überdestillirende Flüssigkeit, die etwas sauer ist, enthält keine Pyrotraubensäure. Verf. erhielt durch die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz folgende Zahlen:

	gefunden		berechnet
	I	II	
Kohlenstoff	32,92	33,10	C_{10} 33,33[1]
Wasserstoff	4,30	4,65	H_{16} 4,44
Sauerstoff	„	„	O_{14} 62,22
			100,00

Bemerkung. Die Säure der ersten Analyse war weniger rein, als die der zweiten.

Das Silbersalz ist nicht krystallinisch, über Schwefelsäure getrocknet, lieferte es:

	gefunden			berechnet
	I	II	III	
Kohlenstoff	15,19	„	„	C_{10} 15,23
Wasserstoff	1,63	„	„	H_{12} 1,52
Silber	„	54,54	54,75	Ag_2 54,82
Sauerstoff	„	„	„	O_{14} 62,22
				100,00

Das krystallisirte Kalksalz enthält 19,77 Proc. Kalk, was mit der Formel $C_{10}H_{12}Ca_2O_{14}, H_{16}O_8$ stimmt. Das Bleisalz ist ein basisches und nicht krystallinisch, es enthält 67,54 Blei, was der Formel $C_{10}H_{12}Pb_2O_{14}2PbO$ entspricht.

Die Aposorbinsäure, zur Hälfte mit Ammoniak gesättigt, giebt keinen krystallinischen Niederschlag, denn das saure Ammoniaksalz bildet sehr lösliche, seideglänzende Büschel; es wird weder durch essigsaures Kali noch durch salpetersaures Quecksilberoxyd niedergeschlagen, andrerseits gleicht es wieder sehr der Weinsteinsäure, besonders durch seine Reaction mit Chlorcalcium und durch die Löslichkeit seines Kalksalzes in Ammoniaksalz und Kali.

Die zweite Säure, die Verf. aus dem Niederschlag durch essigsauren Kalk gewonnen hat, erhielt er auch aus der Weinsäure und Traubensäure durch sehr langes Behandeln derselben (mindestens 400 Stunden) mit kochender Salzsäure. Sie wird bei der Anwendung von Weinsäure so erhalten, dass man zunächst die unveränderte Weinsäure und ein wenig Traubensäure durch Krystallisation entfernt, dann die Salzsäure auf dem Wasserbade ver-

1) Verf. gebraucht folgende Atomgewichte: O=8; H=½, C=6.

jagt, zur Hälfte mit Ammoniak sättigt, das ausgeschiedene saure weinsaure Ammoniak abfiltrirt, die Flüssigkeit concentrirt und krystallisiren lässt. Es entstehen prächtige, aus zahlreichen Facetten zusammengesetzte Krystalle von dem sauren Ammoniaksalz der neuen Säure. Wird die Säure aus Traubensäure dargestellt, so lässt Verf. erst die unveränderte Traubensäure auskrystallisiren, verjagt dann die Salzsäure auf dem Wasserbade, sättigt zur Hälfte mit Ammoniak und fällt durch essigsauren Kalk.

Diese Säure, die Verf. *Mesotartersäure* nennt, stellt rectanguläre Tafeln, die sich theilweise decken, oder unregelmässig gruppirte Prismen, die auf einer ihrer Flächen eine trichterförmige Vertiefung zeigen, dar. Sie ist sehr löslich, 100 Th. der Säure lösen sich bei 15° in 80 Th. Wasser. Im Vacuum verwittert sie zwar unter Wasserverlust, aber nur sehr langsam. Der Luft ausgesetzt, nimmt sie rasch ihr ursprüngliches Gewicht wieder an. Bei 100° geht ihr Wasser vollständig fort, indem sie ungefähr 11 Proc. Gewichtsverlust erleidet. Wird sie dann in wenig Wasser gelöst und rasch zur Krystallisation gebracht, so entstehen grosse, der Weinsäure ähnliche, wasserfreie Krystalle. Diese liefern, nochmals gelöst, mit der Zeit wieder wasserhaltige Säure. Verf. analysirte diese von drei Darstellungen und erhielt:

	gefunden			berechnet
	I	II	III	
Kohlenstoff	28,20	28,22	28,81	C_8 28,57
Wasserstoff	4,90	4,76	4,94	H_{16} 4,76
				O_{14} 66,67
				100,00

Man sieht, dass diese Säure die Zusammensetzung der krystallisirten Traubensäure hat.

Die Mesotartersäure schmilzt bei 140°, giebt bei 195° etwas Gas aus, indem sie sich wenig färbt, es destillirt sodann eine saure Flüssigkeit, in der Verf. die Gegenwart von Pyrotraubensäure durch schwefelsaures Eisenoxydul und schwefelsaures Kupferoxyd nachwies. Die Mesotartersäure gleicht in ihren Reactionen der Weinsäure, aber sie unterscheidet sich von dieser durch eine wesentlicheEigenschaft. Durch mässigen Zusatz von Ammoniak oder

essigsaurem Kali zu ihrer concentrirten Lösung entsteht kein krystallinischer Niederschlag. Sie schlägt schwefelsauren Kalk nicht nieder, wird aber ihr Kalksalz in Salzsäure gelöst und die Lösung mit Ammoniak gesättigt, so bildet sich ein Niederschlag, der beim Umrühren sich nicht löst. Dieses Kalksalz verhält sich zu Kali wie der weinsaure Kalk. Verf. analysirte das Silber-, Blei- und Kalksalz, die alle drei in wohlausgebildeten glänzenden Krystallen krystallisiren. Das Silbersalz verliert bei 100° 4,59 Wasser, es ergab 56,52, 56,45 und 56,39 Silber, was der Formel $C_8H_8Ag_2O_{12}H_4O_2$ correspondirt. Die Formel des Bleisalzes ist $C_6H_8Pb_2O_{12}, H_4O_2$; die des mesotartersauren Kalks $C_8H_8Ca_2O_{12}, H_{16}O_8$.

Zum Schluss bemerkt Verf. noch, dass er in der Mutterlauge vom sauren mesotartersauren Ammoniak, das aus Weinsäure dargestellt war, noch ein Ammoniaksalz fand, aus dem er Pyroweinsäure ausziehen konnte. Die Weinsäure wird also, wenn sie lange Zeit mit Salzsäure erhitzt wird, zum Theil übergeführt in Traubensäure, Pyrotartersäure und Mesotartersäure.

Ueber ein flüchtiges Alkaloid aus der Digitalis purpurea.

Von W. *Engelhardt.*

(Briefliche Mittheilung.)

Es ist mir gelungen, in den Blättern der Digitalis purpurea ein Alkaloid aufzufinden und in reiner Form daraus abzuscheiden. Es ist eine äusserst flüchtige Flüssigkeit von öliger Consistenz, alkalisch reagirend, schwer löslich in Wasser, leicht in Weingeist, schwer löslich in Chloroform und beim Verdunsten dieser Lösung sich in öligen Tropfen abscheidend, unlöslich in absolutem Aether. Der Geruch ist sehr durchdringend und erinnert sowohl an Nicotin als Coniin; in verdünntem Zustande riecht es jedoch nicht unangenehm.

Die Darstellung aus den Digitalisblättern ist ähnlich derjenigen für Coniin und behalte ich mir noch nähere Mittheilung darüber vor.

Herr Medicinalrath Dr. Schweig hat die Güte gehabt, therapeutische Versuche damit anzustellen, deren Ergebnisse schon jetzt mit Sicherheit annehmen lassen, dass dieses Alkaloid, welches ich

nach dem Vorschlage des genannten Herrn, um es vor einer Verwechslung mit dem Digitalisbitterstoff zu bewahren, *Digitalinum fluidum* nenne, der wirksame Bestandtheil in der Digitalis purpurea ist.

F. Wöhler. Bildung des Acetylens durch Kohlenstoffcalcium.

Ann. Chem. Pharm. CXXIV, 220.

„Bei sehr hoher Temperatur kann aus der von Caron dargestellten Legirung von Zink und Calcium in Berührung mit Kohle ein Kohlenstoffcalcium hervorgebracht werden, dessen Bildungsweise und Beschaffenheit demnächst mitgetheilt werden sollen. Diese Verbindung hat die merkwürdige Eigenschaft, sich mit Wasser in Kalkhydrat und Acetylengas C_4H_2 zu zersetzen, denselben Kohlenwasserstoff, der zuerst von E. Davy entdeckt und in neuester Zeit von Berthelot sowohl durch Zersetzung verschiedener organischer Stoffe bei Glühhitze, als auch direct aus Kohle und Wasserstoffgas unter dem Einfluss des elektrischen Flammenbogens hervorgebracht worden ist. Das vermittelst des Kohlenstoffcalciums gebildete Gas ist zwar noch nicht analysirt, es ist aber charakterisirt durch die drei unterscheidenden Eigenschaften des Acetylens, nämlich mit einer hellleuchtenden, russenden Flamme zu verbrennen, mit Chlorgas schon im zerstreuten Licht mit Feuererscheinung und unter Abscheidung von Kohle zu explodiren, und aus einer ammoniakalischen Silberlösung, die beim Erhitzen so gewaltsam explodirende Verbindung zu fällen."

E. Guignet. Ueber die Benutzung poröser Substanzen zur Dialyse.

Compt. rend. LV, 740.

Verf. fand, dass das von Graham[1]) zur Dialyse verwandte Pergamentpapier von gewissen Lösungen angegriffen wird und ersetzte daher Graham's Dialysator durch ein aus wenig gebranntem

---

1) Diese Zeitschr. V, 69.

Pfeifenthon verfertigtes poröses Gefäss, wie man solche zu Batterieen verwendet. Er stellte mit diesem Apparate sowohl die Hauptversuche Grahams an als auch solche, die ihm bei der Anwendung des vegetabilischen Pergaments unausführbar schienen. Folgende Experimente giebt er an:

Wird ein reines Wasser enthaltendes poröses Gefäss in eine Lösung von Gummi und Zucker getaucht, so findet man nach 24 Stunden eine grosse Menge Zucker, ohne jede Spur von Gummi, in dem Wasser gelöst.

Aus einer Lösung von Caramel und saurem chromsaurem Kali geht nur dieses Salz durch das poröse Gefäss; die Trennung vollzieht sich schnell. Lässt man einen Tropfen der gemischten Lösung auf ein poröses Gefäss fallen, so erhält man einen braunen Fleck, der mit einem gelben Ringe des sauren chromsauren Salzes umgeben ist, woraus schon die weit leichtere Diffusion dieses letzteren Salzes hervorgeht.

Wird in eine Lösung von Baumwolle in ammoniakalischer Kupferflüssigkeit das poröse Gefäss getaucht, so färbt sich das in demselben enthaltene Wasser blau durch Aufnahme des Kupferoxyd-Ammoniaks; die Baumwolle bleibt aussen. Verf. wollte auf diese Weise die Baumwolle in einer löslichen Form darstellen, jedoch musste er mindestens einen Monat warten, ehe er ein Resultat erreichen konnte, weil das Kupferoxyd-Ammoniak langsam diffundirt. Mit Pergamentpapier würde dieser Versuch nicht anzustellen gewesen sein, weil dieses durch ammoniakalische Kupferlösung angegriffen wird.

Bei andern Versuchen wurde das Wasser durch Schwefelkohlenstoff und Terpentinöl ersetzt.

Die Diffusionsfähigkeit in Schwefelkohlenstoff ist für verschiedene Krystalloide sehr verschieden. Werden Jod, Schwefel und Naphtalin in Schwefelkohlenstoff gelöst, so gehen die beiden letzteren weit eher durch das reinen Schwefelkohlenstoff enthaltende poröse Gefäss durch, als das erstere.

Verf. versucht gegenwärtig die Dialyse durch poröse Gefässe auch für Körper, die in erhöhter Temperatur schmelzen, anzuwenden d. h. die Dialyse auf trocknem Wege durchzuführen.

Er glaubt zur Erklärung der Diffusionserscheinungen annehmen zu können, dass das Pergamentpapier oder die porösen Gefässe wie eine Art Sieb wirken, durch welches leichter die kleineren Moleküle durchgehen; denn die Colloidsubstanzen haben im Allgemeinen ein hohes Aequivalent und ein beträchtliches Atomvolumen. Das Entgegengesetzte ist bei den Krystalloiden der Fall und die am wenigsten diffundirbaren unter denselben sind solche von einem hohen Atomvolumen (für welches man den Quotienten aus dem Atomgewicht und der Dichtigkeit annehmen kann, was aber nicht ganz exact ist.) Ein solcher Körper ist das Jod, das weit weniger diffundirbar ist, als der Schwefel.

Beiträge zur Kenntniss einiger Fluorverbindungen.

Von *L. Pfaundler.*

Fortsetzung von Seite 704.

Zu den interessantesten Verhältnissen des gewöhnlichen Fluorsilbers gehört die Leichtigkeit, mit welcher dasselbe seinen Silbergehalt an organische Säurehydrate abtritt. Eine mässig concentrirte Lösung desselben mit Lösungen solcher Säuren vermischt, giebt zur Bildung der Silbersalze derselben Veranlassung, welche sofort krystallinisch ausgeschieden werden, und bei der Schwerlöslichkeit der meisten dieser Salze hat man eine fast vollständige Fällung der Säure in der Form ihres Silbersalzes.

In der Regel erstarren die Flüssigkeiten zu einem dicken farblosen Krystallbrei, der mit kaltem Wasser abgespült und abgepresst, das Salz von fast vollständiger Reinheit liefert. Durch Umkrystallisiren entfernt man eine Spur anhängender Flussäure.

Es wurde eine grosse Anzahl organischer Säuren in dieser Weise versucht und mit sehr wenigen Ausnahmen überall derselbe Erfolg erzielt.

Die Versuche wurden mit einer Fluorsilberlösung von 25 % Silbergehalt und daneben mit einer ganz gleich silberhaltigen Lösung von Silbersalpeter angestellt. Bei Ameisensäure, Essigsäure, Chloressigsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Oenanthylsäure, Itaconsäure, Aepfelsäure, Pikrinsäure, Benzoësäure, Campher-

säure und Isodiglycolsäure entstand hiebei sogleich eine massenhafte krystallinische Ausscheidung, so dass in der Regel die Flüssigkeit breiartig wurde. Wendet man aber die Lösung des salpetersauren Silberoxydes an, so entstand keine Fällung.

Bei Bernsteinsäure, Weinsäure, Phloretinsäure, Salicylsäure, Brenzschleimsäure und Parabansäure zeigte sich ebenfalls massenhafte Fällung mit Fluorsilber, nur spurenweise oder erst nach längerem Stehen in geringer Menge, bei Anwendung des salpetersauren Salzes.

Bei Oxalsäure, Harnstoff und Alloxan war das Verhalten beider Lösungen anscheinend gleich. Von Gallussäure, Eichengerbsäure und Brenzkatechin wurde Fluorsilber schneller reducirt als salpetersaures Silberoxyd.

Da die Eigenschaften der erhaltenen Salze mit den Beschreibungen der auf anderem Wege erhaltenen übereinstimmten, so schien es hinreichend nur folgende Controlbestimmungen auszuführen.

Essigsaures Salz:

0,4801 Grm. bei 100° getrocknet gab 0,3091 Grm. Ag = 64,38 %.

	Berechnet	Gefunden
$\left.\begin{matrix} C_2H_3O_2 \\ Ag \end{matrix}\right\}$	64,67 %	64,38 %.

Chloressigsaures Salz:

0,4005 Grm. bei 100° getrocknet gab 0,2850 Grm. AgCl = 53,55 % Ag.

	Berechnet	Gefunden
$\left.\begin{matrix} C_2H_2ClO_2 \\ Ag \end{matrix}\right\}$	53,59 %	53,55 %.

Weinsaures Salz:

0,6194 Grm. bei 100° getrocknet gaben 0,3678 Ag = 59,38 %.

	Berechnet	Gefunden
$\left.\begin{matrix} C_4H_4O_6 \\ Ag_2 \end{matrix}\right\}$	59,34 %	59,38%.

Die besprochene Erscheinung findet ihre Erklärung in der viel grösseren Löslichkeit dieser Salze in freier Salpetersäure als in Flusssäure, wie dies direct nachgewiesen werden kann.

Da die bisherige Darstellungsmethode der Silbersalze der organischen Säuren meistens die Anwendung eines andern Salzes derselben erforderte (um durch die Basis die frei werdende Salpetersäure unschädlich zu machen), so wird man in den meisten Fällen die Lösung des Fluorsilbers zur schnellen und bequemen Darstellung solcher Salze mit Vortheil anwenden können.

Da es nicht unmöglich schien, dass in Folge der Affinität des Silbers zum Chlor und der Unlöslichkeit des Chlorsilbers aus dem chlorsauren Kali mit Fluorsilber eine Sauerstoffverbindung des Fluors erhalten werden könne, dass also die beiden Substanzen nach der Gleichung:

$$AgFl + \left.\begin{matrix} Cl\Theta_3 \\ K \end{matrix}\right\} = AgCl + \left.\begin{matrix} Fl\Theta_3 \\ K \end{matrix}\right\}$$

auf einander reagiren könnten, so wurde versucht, äquivalente Mengen in wässriger Lösung in zugeschmolzenen Glasröhren einer höheren Temperatur auszusetzen.

Schon bei 100° C. scheidet sich Silber ab, das die Wände schwarz überzieht, Chlorsilber wird keines gebildet, doch verschwindet das chlorsaure Kali und es entstehen beim Erkalten zweierlei Krystalle, von denen die einen als prismatische, etwas opake Nadeln erscheinen, die anderen gross, dick und ganz durchsichtig sind.

Krystallisirt man die ersteren um, so zeigen sie sich identisch mit chlorsaurem Kali, sowohl in Form als Zusammensetzung.

Man fand:

0,5510 Grm. Substanz gab 0,393 Grm. schwefelsaures Kali.

		Berechnet	Gefunden
$Cl\Theta_3$	83,5	—	—
K	39	31,84	31,97

Die anderen dicken Krystalle haben sich nach den Analysen als ein Doppelsalz von der Zusammensetzung

$$\left[\begin{matrix} Cl\Theta_3 + Cl\Theta_3 \\ K \quad\quad Ag \end{matrix}\right]$$

herausgestellt; man fand:

I. 0,3064 Grm. in Wasser gelöst gleichwerthig mit 10,15 C.C., einer Silberlösung, von der 1 C.C. = 0,01063 Silber.

II. 0,4627 „ „ „ „ gleichwerth. mit 15,16 C.C. derselben Lösung.

III. 0,3320 „ gaben 0,0942 schwefelsaures Kali.

$\left[\begin{matrix} Cl\Theta_3 + Cl\Theta_3 \\ K \quad Ag \end{matrix}\right]$		Berechnet	Gefunden I	Gefunden II	Gefunden III
Ag	108	34,39	35,21	34,82	—
K	39	12,42	—	—	12,80
2 Cl	71	22,61	—	—	—
6 Θ	96	30,57	—	—	—
	314	100,00			

Die Bildung dieses Doppelsalzes lässt sich durch die Gleichung:

$$AgFl + 2\begin{pmatrix} Cl\Theta_3 \\ K \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} Cl\Theta_3 + Cl\Theta_3 \\ Ag \quad\quad K \end{bmatrix} + KFl$$

ausdrücken. Eine Ausscheidung von Chlorsilber findet nicht Statt, wenn man auch die Flüssigkeit auf mehr als 200° C. erhitzt.

Jodsäure und Fluorsilber geben in wässeriger Lösung vermischt, eine Ausscheidung von jodsaurem Silberoxyd.

1,3000 Grm. Substanz geben 1,0670 Jodsilber.

		Berechnet	Gefunden
$J\Theta_3$	175	—	—
Ag	108	38,16	37,71 %
	283		

Das so dargestellte jodsaure Silberoxyd riecht getrocknet stark nach Ozon und bläut Jodkaliumkleister.

Beim Mischen von Bromwasser und einer wässerigen Lösung von Fluorsilber entsteht sogleich Bromsilber; folglich muss auch ein Aequivalent Sauerstoff entbunden werden:

$$2\,AgFl + H_2\Theta + 2\,Br = 2\,AgBr + 2FlH + \Theta.$$

Da eine Entwickelung desselben nur in sehr geringem Masse, dafür aber ein sehr starker Geruch nach Ozon wahrgenommen wird, so war noch zu beweisen, ob der im status nasc. befindliche Sauerstoff nicht einen Theil der Flusssäure oxydirt habe.

Um über die Menge des zurückgebliebenen Sauerstoffes ein Urtheil zu bekommen, wurde der Versuch quantitativ, und zwar in folgender Weise ausgeführt. Durch den Kork eines kleinen Kölbchens, das mit Wasser zu $^1/_3$ gefüllt war, wurde eine kleine tubulirte Retorte gesteckt, deren Tubulus durch eine Chlorcalciumröhre verschlossen war. Die Retorte enthielt einen Ueberschuss von Fluorsilber in wässeriger Lösung. Nachdem der Apparat gewogen war, wurde in das Kölbchen eine kleine Menge Brom gebracht und dessen Gewicht durch eine zweite Wägung bestimmt. Hierauf wurde durch Neigen des Apparates die Silberlösung in das Kölbchen übergebracht, wo die Reaction begann und in kurzer Zeit beendet war. Während dieser Operation war das Chlorcalciumrohr durch ein zweites vor Wasserzutritt geschützt. Durch die dritte Wägung erhielt man den Verlust an Sauerstoff, nachdem man zuerst denselben aus dem Apparate mit Luft verdrängt hatte. Man erhielt:

Brom angewendet 1,3216 Grm. Verlust = 0,0294 Grm. statt 0,1322 Grm.
nach dem Erwärmen = 0,0333 " " " "

Es war also der grösste Theil des Sauerstoffes zurückgehalten worden.

Wurde hiebei das Brom nicht ganz zu Bromwasser aufgelöst, so bildete sich jedesmal eine kleinere oder grössere Menge eines schwarzen Pulvers (Silbersuperoxyd?). Der Kork war stark angegriffen. Diese zwei Umstände konnten das Resultat beeinflussen. Es wurde daher der Versuch in der Weise vereinfacht, dass man das Brom in einem zugeschmolzenen Kügelchen abwog und mit der zur Lösung hinreichenden Menge Wassers in eine Flasche mit eingeriebenem Glasstöpsel gab. Nach dem Zerschlagen und Auflösen steckte man ein mit der Fluorsilberlösung erfülltes und zugeschmolzenes Glasröhrchen in die Flasche und wog. Durch Schütteln wurde dann die Röhre zerschlagen und die Lösungen so vermischt. Durch kurzes Lüften des Stöpsels liess man den Sauerstoff entweichen und bestimmte sein Gewicht durch Zurückwägen.

I. Angewandte Menge Brom = 0,7555 Grm., Verlust = 0,0144 statt 0,0755 Grm.

Erst nach längerem Erwärmen im Wasserbade und Schütteln gelingt es, den Sauerstoff nahezu ganz auszutreiben. Bei folgenden Versuchen wurde durch eine halbe Stunde auf 100° erhitzt, dann nach dem Erkalten geöffnet und gewogen.

I. Angewendet Brom 0,2361 Grm., Verlust 0,016 statt 0,023 Grm.
II. " " 0,550 " " 0,0497 " 0,055 "

Dieselbe Erscheinung zeigt sich übrigens auch bei Anwendung anderer löslicher Silbersalze, z. B. bei schwefelsaurem und bei salpetersaurem Silberoxyd. Bringt man sie mit Bromwasser zusammen, so entsteht Bromsilber und ein sehr starker Ozongeruch. Jodkalium-Kleisterpapier wird sogleich gefärbt, wenn man es feucht in die Mündung des Gefässes bringt.

Versetzt man die Flüssigkeit, in der das Brom durch einen Ueberschuss vorhandenen Silbersalzes vollkommen verzehrt ist, mit Salzsäure im Ueberschuss, so wird wiederum Brom frei. Diese Erscheinung liesse sich auf folgende Weise erklären. Man hat anfangs:

$$2\,AgFl + 2\,Br + H_2\Theta = 2\,AgBr + 2\,HFl + \Theta$$

dann

$$AgBr + HCl = AgCl + BrH$$

Dieser BrH wird dann durch das in der Flüssigkeit gelöste Ozon zersetzt. Analog bei schwefelsaurem Silberoxyd:

$$\left.\begin{matrix} S\Theta_4 \\ Ag_2 \end{matrix}\right\} + 2\,Br + H_2\Theta = 2\,AgBr + \left.\begin{matrix} S\Theta_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} + \Theta$$

$$AgBr + HCl = AgCl + BrH$$

$$2\,BrH + \Theta = H_2\Theta + 2Br.$$

Beim salpetersauren Silberoxyd muss durch die frei werdende Salpetersäure allein schon aus dem Bromwasserstoff Brom in Freiheit gesetzt werden.

Flusssäure.

Die rauchende, höchst ätzende Flüssigkeit, die man durch Erwärmen von Flussspath mit Vitriolöl und Auffangen in kalt gehaltener, trockener Vorlage erhalten kann, wurde von allen Beobachtern, mit Ausnahme Luyet's, für wasserfreie Flusssäure = FlH gehalten.

Luyet bezeichnet dieselbe[1]) als ein Hydrat, das mit wasserfreier Phosphorsäure entwässert werden könne und vermuthet, dass sich das trockene Gas in Glasgefässen über Quecksilber auffangen lasse, ohne dass jene geätzt werden.

Es lässt sich jedoch nicht einsehen, wie die so dargestellte Säure noch ein Aequivalent Wasser enthalten könne, da doch die Zersetzung des Flussspathes nach der Gleichung

$$2CaFl + \left.\begin{matrix}S\Theta_2\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 = \left.\begin{matrix}S\Theta_2\\Ca_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 + 2FlH$$

vor sich gehen muss.

Der Flussspath kann höchstens hygroskopisches Wasser enthalten, und auch dieses müsste von der im überschüssig zugesetzten Vitriolöl enthaltenen wasserfreien Schwefelsäure vollständig gebunden werden. Dass das Schwefelsäurehydrat nicht seines Wassers beraubt wird, scheint sicher, da ja sonst eine Entwickelung von wasserfreier Schwefelsäure eintreten müsste, welche nie beobachtet wurde.

Die condensirte Säure könnte also höchstens Spuren von Wasser enthalten, die von den nicht ganz vollkommen trockenen Apparattheilen herrühren könnten.

Um nun die Frage zu entscheiden, ob die von diesen Spuren Wassers befreite Flusssäure ebenfalls das Glas angreife, wurde eine Reihe von Versuchen angestellt, von denen hier einige beschrieben werden sollen.

I. An den bleiernen Flusssäure-Entwickelungsapparat wurde eine 3 Fuss lange, knieförmig gebogene Bleiröhre angekittet und mit Vitriolöl gefüllt, so dass die Dämpfe der Flusssäure in kleinen Blasen durch die Flüssigkeit treten mussten. An das Ende der Bleiröhre passte unmittelbar ohne Kitt eine

---

1) Gmelin I, 793.

gläserne Röhre, die vor dem Versuche durch Erwärmen und gleichzeitiges Durchsaugen ganz trockner Luft sorgfältig getrocknet worden war.

Die übergehende Säure wurde zum allergrössten Theil von dem Vitriolöl absorbirt, die wenigen entweichenden Blasen ätzten das Glas sehr bedeutend. Als durch die Absorption der überdestillirten heissen Dämpfe das Vitriolöl sich bis zu einem gewissen Grade erwärmt hatte, begann die Flusssäure sich unter Aufschäumen und Uebersteigen der ganzen Masse in Freiheit zu setzen.

II. Eine 2 Fuss lange, zolldicke U-förmig gebogene Bleiröhre wurde ganz mit frisch dargestellter wasserfreier Phosphorsäure angefüllt, das eine Ende mit dem Entwickelungsgefässe verbunden, das andere mit einer Glasröhre, die anfangs vertical aufstieg, dann niederbiegend in horizontaler Richtung sich fortsetzte. Auch diese Glasröhre war zum grössten Theile mit wasserfreier Phosphorsäure angefüllt, so dass nur in der Mitte des horizontal liegenden Theiles ein 2 Zoll langes Stück frei blieb. Um diese ganz zu trocknen, wurde sie oft nach einander erwärmt und wieder erkalten gelassen und erst mehrere Stunden nach der Füllung mit der Entwicklung der Flusssäuredämpfe begonnen. Aber schon die ersten Dämpfe ätzten das zunächst an der Bleiröhre anliegende Ende der gläsernen Röhre sehr stark. Die unmittelbar daneben befindliche Phosphorsäure verband sich unter Erhitzung und Verflüchtigung mit dem durch die Reaction der Flusssäure auf das Glas entstandenen Wasser.

Derselbe Versuch wurde noch in der Weise abgeändert, dass man die unmittelbare Berührung der Phosphorsäure mit dem Glase vermied; aber auch hiebei trat augenblicklich starke Aetzung ein, als die Flusssäuredämpfe mit dem Glase in Berührung kamen.

Es lässt sich nun allerdings von vorne herein einsehen, dass jede auch noch so geringe Spur von Wasser die Zersetzung von Flusssäure durch die Kieselsäure des Glases herbeiführen müsse, und dass dieser Process einmal eingeleitet bis zum Verbrauch aller vorhandenen Flusssäure sich fortpflanzen müsse. Denn weil nach der Gleichung:

$$SiO_2 + 4 FlH = SiFl_4 + 2 H_2O$$

durch die Reaction selbst Wasser gebildet wird, so hört die Flusssäure im Momente auf wasserfrei zu sein, und da es kaum möglich ist, ein Glasgefäss auch vom letzten Atom Wasser zu befreien, so muss jedesmal Aetzung eintreten. Das erzeugte Wasser verursacht das Zerfliessen der Phosphorsäure, was zusammengehalten mit der Beobachtung, dass das entweichende Gas nicht mehr ätzte, die irrige Vermuthung veranlasst haben mag, dass das Flusssäuregas ein Hydrat sei.

Es muss daher die Frage, ob sich die Flusssäure durch wasserentziehende Substanzen so weit trocknen lasse, dass sie ohne Aetzung in Glasgefässen aufgefangen werden kann, verneinend

beantwortet werden. Dadurch ist aber noch nicht nachgewiesen, ob auch theoretisch die wasserfreie Säure auf Silicate reagire, es scheinen vielmehr einige Versuche mit Wahrscheinlichkeit darauf hinzuweisen, dass unter solchen Umständen, welche auch jedes Atom Wasser von der Oberfläche des Glases ausschliessen, keine Aetzung stattfinde. Die in dieser Richtung unternommenen Versuche waren folgende:

I. Das mit Flusssäuregas gesättigte Vitriolöl wurde in ein Becherglas gegossen und zugedeckt. Nach 15 Minuten reinigte man es durch Ausspülen mit Vitriolöl und zuletzt mit Wasser. Nach dem Trocknen zeigte sich das Glas nur an jenen Stellen geätzt, welche nicht unter dem Niveau der Flüssigkeit gelegen waren.

II. Eine schmale Glasscheibe wurde, mit Vitriolöl benetzt, in dieselbe Mischung, die sich in einem Platintiegel befand, zum Theil eingetaucht. Nach einigen Minuten herausgenommen, augenblicklich mit Vitriolöl abgespült und gereinigt, zeigte sich dieselbe ebenfalls nur an jenen Stellen geätzt, welche nicht untergetaucht waren.

III. Eine Glasscheibe wurde an einem Platindrath befestigt, mit Vitriolöl benetzt und ganz in die mit Flusssäure gesättigte Schwefelsäure eingetaucht. Nach dem Herausnehmen, in obiger Weise behandelt, erschien dieselbe nicht geätzt.

Derselbe Versuch wurde quantitativ angestellt, wobei sich nach der Einwirkung von mehreren Minuten keine Gewichtsabnahme bemerken liess. Dieselbe betrug nach mehr als halbstündiger Einwirkung 4 Milligrm.

IV. Ein Stückchen eines Glasstabes, ebenso behandelt, blieb an den Seitenflächen ungeätzt, auf der Querfläche wurde es angegriffen.

V. Ein kurzes unten zugeschmolzenes Glasröhrchen wurde mit flusssaurem Fluorkalium beinahe vollgefüllt und auf den Boden einer Platinschale gestellt, welche zur Hälfte mit Vitriolöl gefüllt war. Darüber stürzte man eine etwa 7 Zoll lange, weiter oben geschlossene Glasröhre, so dass innerhalb derselben die kleine Röhre mit der Oeffnung nach oben in der Flüssigkeit schwimmen konnte, ohne umzufallen. Mittelst einer unter der Flüssigkeit in die äussere Röhre hinein und darin emporsteigenden dünnen Glasröhre wurde nun die Luft hinausgesaugt, so dass das Vitriolöl allmälig ganz hinaufsteigen musste, ohne bis zum letzten Augenblicke in das mitgehobene Glasröhrchen zu fliessen. Sobald dieses ganz emporgestiegen und die Röhre ganz mit Flüssigkeit erfüllt war, begann die Flusssäureentwickelung, welche die Schwefelsäure wieder zurücksinken liess, während sich der ganze Raum mit Flusssäuregas erfüllte. In diesem Zustande blieb der Apparat lange stehen, ohne dass eine Aetzung wahrgenommen werden konnte.

Auch nach dem Abspülen mit reinem Vitriolöl und Trocknen zeigte sich das Glas inwendig nicht angegriffen.

VI. Dieser Versuch wurde in der Weise abgeändert, dass man die äussere Röhre in der Mitte mit einer Einschnürung versah, welche das Gläschen mit dem Fluorkalium nur bis zur halben Höhe steigen liess, so dass also die Flusssäure sich bereits zu entwickeln begann, wenn die Flüssigkeit nur etwas mehr als die halbe Höhe der Röhre bedeckte. Um den unbenetzten Theil derselben möglichst trocken zu erhalten, liess man den Apparat vor dem Aufsaugen über einen halben Tag lang stehen, und erwärmte den obern Theil von Zeit zu Zeit.

Trotzdem wurde beim Anstellen des Versuches die Flusssäure von dem am nächsten liegenden, unbenetzten Röhrentheile so rasch und vollständig zersetzt, dass in die obersten Theile gar keine Flusssäure, sondern nur noch Fluorkieselgas gelangen konnte.

Aus diesen Versuchen folgt, dass das Glas unter solchen Umständen, welche jede Spur freier Feuchtigkeit von seiner Oberfläche absolut ausschliessen, wie dies der Fall ist, wenn dasselbe von Vitriol benetzt wird, von der Flusssäure, wie es scheint, nicht, oder doch nur sehr allmälig angegriffen wird.

Auf andere Weise ist es jedoch unmöglich, Flusssäuredämpfe durch Glasröhren zu führen, da jene sogleich an der Eintrittsstelle beinahe quantitativ zersetzt werden.

Von den

Versuchen zur Isolirung des Fluors

wurden einige wiederholt, andere neu angestellt.

Baudrimont giebt an, aus Flussspath, Braunstein und Vitriolöl in Glasgefässen ein Gemisch von Fluorsilicium, Fluorwasserstoff und Fluor erhalten zu haben und beschreibt dasselbe als ein gelbbraunes Gas, das nach Chlor und gebranntem Zucker rieche, Indigo entfärbe, Glas nicht angreife und mit Gold sich verbinde.

Die Entstehung von Fluor ist unter diesen Umständen undenkbar. Vermuthlich enthielt der Flussspath wie gewöhnlich Chlor, möglicherweise auch die Schwefelsäure. Wenn das Gas nicht mehr ätzte, so enthielt es keine Flusssäure mehr, sondern Fluorkiesel.

Die Gebrüder Knox zersetzten Fluorquecksilber mit Chlorgas in Flussspathgefässen, konnten aber, da jenes nicht wasserfrei

ist [1]), nur ein Gemisch von Flusssäure und Chlorgas erhalten haben.

Ein Versuch mit dem von Finkener [2]) dargestellten wasserfreien Quecksilberfluorür und Brom in zugeschmolzener Glasröhre verlief unter starker Aetzung des Glases; die Zersetzung durch Brom war überdies sehr unvollständig. Ein günstigeres Resultat wäre vielleicht bei diesem wie bei den folgenden Versuchen in einem Platinapparat zu erwarten, der geeignet ist, darin unter hohem Druck zu operiren.

Reinsch giebt an, beim Erhitzen von Kryolith ($3NaFl + Al_2Fl_3$) Bleisuperoxyd und zweifach schwefelsaurem Kali ein gefärbtes, bleichendes, nach Untersalpetersäure riechendes Gas erhalten zu haben. Hierbei könnte allerdings Fluor frei werden, weil kein Wasserstoff zugegen ist. Bei Wiederholung des Versuches in einer Platinretorte mit nicht ganz reinen Materialien erhielt man dasselbe Resultat. Das frei werdende Gas enthielt nebst Sauerstoff noch Chlor- und Untersalpetersäure. Bei Anwendung reiner Materialien trat nur noch eine Spur von Chlor auf, die vermuthlich aus dem Kryolith stammt. Der von mir untersuchte enthielt in der That Spuren davon [3]).

Leitet man über schmelzendes Fluorsilber, das sich in einem Platinschiffchen innerhalb einer Glasröhre befindet, Chlorgas, so entsteht Chlorsilber und Chlorplatin. Die Röhre wird an der erhitzten Stelle geätzt. Eine Methode, Fluorgas zu gewinnen, lässt sich auf diesen Versuch nicht gründen.

Da das Brom erhitztes Platin nicht angreift und sich in gewogener Menge bequem handhaben lässt, so wurde mit diesem die Zersetzung des trockenen Fluorsilbers versucht, 4 Gr. Fluorsilber wurden auf einem Platinschiffchen geschmolzen und mit 1,7 Gr. Brom in eine 2 Fuss lange Glasröhre eingeschlossen.

---

1) R. Finkener, diese Zeitschr. IV, 21.

2) Diese Zeitschr. III, 663.

3) Die Wahrnehmung eines bleichenden Gases mag hier vielleicht auf der nämlichen Täuschung beruhen, wie die Beobachtungen von A. Vogel und Lampadius, siehe Gmelin I, 528 und 627 unten.

Durch Hin- und Herjagen der Bromdämpfe über das mit glühenden Kohlen erhitzte Fluorsilber gelang es, sämmtliches Brom verschwinden zu machen.

Da sich hierbei Bromsilber gebildet hatte, und die Glasröhre, ohne dass sie mit dem Fluorsilber in Berührung gekommen war, an der heissen Stelle geätzt wurde, so musste Fluor oder Bromfluor in Freiheit gesetzt worden sein.

Eine Wiederholung dieses Versuches in einer geschlossenen Platinröhre wäre desshalb von grossem Interesse.

Die Zersetzung des Fluorsilbers durch hohe Temperatur allein scheiterte an dessen Beständigkeit. Es zersetzt sich nicht bei Temperaturen, die unter dem Schmelzpunkte des Silbers liegen. Beim Erhitzen in Glasgefässen wird Fluorkiesel und Sauerstoff in Freiheit gesetzt, während metallisches Silber zurückbleibt.

Fluorblei und Schwefel wirken nicht auf einander bei Temperaturen, die unter 140 Grad liegen. Erhitzt man noch stärker in zugeschmolzenen Glasröhren, so tritt die Kieselsäure in die Reaction ein.

Metallene Gefässe können wegen der Eigenschaften des Schwefels nicht angewendet werden.

Erhitzt man ein inniges Gemenge von Fluorblei und amorphem Phosphor in einer gläsernen Retorte über einem Gasbrenner, so wird nur an den vom Glase berührten Theilen unter Aetzung desselben das Fluorblei zersetzt; der meiste Phosphor destillirt unverändert ab. Leitet man den Dampf von gewöhnlichem Phosphor durch eine Glasröhre über glühendes Fluorblei, so wird letzteres zu Metall reducirt, die Röhre sehr stark geätzt, es entweichen sehr wenig saure Dämpfe, die sich nicht in einer auf —20 Grad erkälteten Vorlage condensiren lassen. Diese enthält einen weissen Ueberzug.

Davy und Dumas geben [1]) an, auf diese Weise ein Phosphorfluorür erhalten zu haben, das sie als rauchende Flüssigkeit

---

1) Siehe Gmelin I, 796.

beschreiben, dessen Zusammensetzung sie aber durch keine Analyse nachgewiesen haben.

Wenn hiebei Glasgefässe angewendet wurden, so ist wohl kaum wahrscheinlich, dass eine etwa gebildete Phosphorfluorverbindung nicht augenblicklich wieder vom heissen Glase zersetzt worden wäre, da schon das Phosphorchlorid hiebei sich zum Theil mit der Kieselsäure in Chlorsilicium umsetzt. Um so mehr ist dies von der Fluorverbindung zu erwarten, da die Verwandtschaft des Fluors zum Silicium eine so bedeutende ist.

Uebrigens geben auch Gay-Lussac und Thenard[1]) an, dass Fluorblei von Phosphordampf nur bei Gegenwart von Kieselsäure angegriffen werde.

Ein Phosphorfluorid scheint sich zu bilden, wenn man Fluorsilber im geschmolzenen Zustande den Dämpfen von Phosphorchlorid aussetzt. Das Fluorsilber befand sich bei diesem Versuche auf einem aus Kryolith geschnittenen Schiffchen. Es bildet sich Chlorsilber, das entstandene Phosphorfluorid wird aber sogleich vom heissen Glase zersetzt.

Auch aus Kryolith wurde versucht mit Brom Fluor zu entbinden, allein selbst bei Temperaturen, die den Schmelzpunkt des Bleies übersteigen, reagiren diese beiden Substanzen nicht aufeinander, obwohl der Kryolith aufs Feinste geschlämmt war.

Die elektrolytischen Versuche von Knox und Fremy wurden nicht wiederholt. Wenn auch dabei Fluor isolirt wird, so gestattet die Methode doch schwerlich, das Gas in Mengen zu sammeln, die nöthig wären, um damit ausführliche Versuche anstellen zu können.

Ich bin im Begriffe, die Versuche über das Fluor fortzusetzen, und sie zunächst auf organische Verbindungen auszudehnen. Vielleicht gelingt es auf diesem Gebiete noch Thatsachen zu sammeln, die mehr als die schon bekannten, den Charakter des Fluors und seine Stellung im System zu präcisiren, und theoretische Schlussfolgerungen zu ziehen erlauben.

---

1) Siehe Gmelin I, 797.

J. Persoz Sohn. **Einwirkung von Chlorzink auf Seide.**

Compt. rend. LV, 810.

Seide oder, wenn man will, Fibroin wird von einer concentrirten heissen Chlorzinklösung sehr rasch, von einer kalten verdünnten langsamer gelöst, während Wolle und Pflanzenfaser gar nicht angegriffen wird. Verf. schlägt daher diese Flüssigkeit zur Erkennung der gemischten Natur gewisser Gewebe vor, indem er dieselben zuerst mit Chlorzink behandelt, um die Seide zu lösen, dann die zurückbleibende Wolle mit Natron zerstört und schliesslich nur die Pflanzenfaser übrig behält. Er bedient sich dazu einer Lösung von Chlorzink, die am Araeometer 60° zeigt und mit einem Ueberschuss von Zinkoxyd gekocht wurde, so dass sie neutral auf Lackmuspapier reagirte. Diese löst eine beträchtliche Menge Seide auf zu einer klebrigen, fadenziehenden, der concentrirten Lösung von arabischem Gummi ähnlichen Flüssigkeit. Ammoniak bringt in der verdünnten Lösung einen weissen Niederschlag hervor, der sich im Ueberschuss wieder auflöst.

Er unterwarf die mit Wasser unter Zusatz von Salzsäure verdünnte Lösung der Dialyse. Das Chlorzink ging durch den Dialysator und es blieb eine opalisirende Gallerte, die wie Stärkekleister aussah, zurück. Von diesem unterschied sie sich aber dadurch, dass sie durch Kalilauge nicht aufquoll und durch Schwefelsäure durchaus nicht verflüssigt werden konnte. Die Gallerte war in Essigsäure löslich; beim Trocknen lieferte sie glasige, spröde, in Essigsäure unlösliche Stücke. Wurde eine Platinschale mit einer dünnen Schicht der Gallerte überzogen, diese Schicht dann getrocknet und vorsichtig erhitzt, so entstand eine Substanz von lebhaft rother Farbe, wie Murexid, die aber keine Beständigkeit hatte und bei einer der dunklen Rothglühhitze nahen Temperatur voll-

ständig unter Entwicklung des unangenehmen Geruchs nach gerösteter Seide zersetzt wurde.

Die stärkekleisterähnliche Gallerte hielt immer eine geringe Menge Chlorzink zurück, als aber Verf. die Seidelösung vor der Dialyse mit einer grösseren Menge Wasser verdünnte und einige Augenblicke erhitzte, gelang es ihm, alles Chlorzink zu entfernen und statt eines Kleisters eine farblose, fade schmeckende Flüssigkeit zu erhalten, welche beim Abdampfen einen harten und zerbrechlichen firnissartigen Rückstand lässt.

Handbuch der Giftlehre für Chemiker, Aerzte, Apotheker und Gerichtspersonen, von A. W. M. van Hasselt. Aus dem Holländischen nach der zweiten Auflage frei bearbeitet und mit Zusätzen versehen von J. B. Henkel. 2 Thle. Braunschweig, bei Vieweg und Sohn,

Es ist eine häufige Wahrnehmung, dass die Verfasser oder Uebersetzer neuer Hand- oder Lehrbücher, namentlich dann, wenn die vorhandene Literatur über den behandelten Gegenstand schon überreich ist, sich in der Vorrede darüber zu entschuldigen suchen, zur Vermehrung dieser Literatur beigetragen zu haben. Solche Entschuldigungen haben oftmals ihren Grund in dem richtigen Bewusstsein des Verfassers, dass er weder in materieller, noch in formeller Hinsicht etwas Neues zu bieten vermocht habe, und mögen in diesem Falle als captatio benevolentiae ganz am rechten Platz sein. Für den vorliegenden Fall bedurfte es eben so wenig einer solchen Entschuldigung, wie der Empfehlung durch anerkannte Auctoritäten, denn einerseits gehört die Toxikologie nicht gerade zu denjenigen Fächern, deren neuere Literatur durch Hand- und Lehrbücher übervölkert wäre, und andererseits bietet das Handbuch von van Hasselt Eigenthümlichkeiten genug dar, um sein Erscheinen zu rechtfertigen. Aus eben diesen Gründen war es daher auch ganz am unrechten Ort, dass der von der Verlagshandlung publicirte Prospectus dieses Werkes sich gemüssigt gesehen hat, gegen die gleichzeitig erschienene Uebersetzung von Taylor's gerichtlicher Medicin in einer angehängten Note einen Ausfall zu

machen, der von dem unbefangenen und sachkundigen Leser nur als das Bemühen, einer unbequemen Concurrenz von vorn herein entgegenzutreten, ausgelegt werden kann. Wer Taylor's gerichtliche Medicin gelesen hat, weiss, dass dieselbe ein Muster concinner Darstellung und gesunder Logik ist, und mit diesen Vorzügen die englische Manier verbindet, ohne viel Umschweife den Nagel auf den Kopf zu treffen. Dass Taylor dabei mit Anderen die Schwäche theilt, nicht in allen Punkten einem Jeden zu genügen, soll nicht in Abrede gestellt werden; wohl aber, dass ein Missgriff desselben die Berechtigung gewährt, über den ganzen Mann mit der Rücksichtslosigkeit abzusprechen, wie dies in der bezeichneten Note geschehen ist.

Vergleicht man van Hasselt's Werk im Allgemeinen mit den Schriften ähnlichen Inhalts, so tritt zunächst eine vom Verfasser selbst hervorgehobene Eigenthümlichkeit in den Vordergrund, welche darin besteht, dass der Verfasser mit Vorliebe die Wirkungen der Gifte abhandelt, dagegen den gerichtlich-chemischen Theil, welcher in den meisten Toxikologien als Kern des Gegenstandes angesehen wird, mehr beiläufig bespricht. Eine solche Behandlungsweise der Toxikologie hat ohne Zweifel neben der bisherigen auch ihre Berechtigung; aber es ist nicht abzusehen, aus welchem Grunde der Uebersetzer in dieser Eigenthümlichkeit gerade einen Vorzug erblickt. Jeder Leser wird je nach seinem Bedürfniss der einen oder andern Behandlungsweise den Vorzug geben, so dass darüber einseitig nicht abgesprochen werden kann; der Chemiker und Apotheker, für die das Buch nach dem Titel doch auch bestimmt ist, werden sich mehr für die Auffindung, der gewöhnliche Arzt mehr für die Wirkung der Gifte interessiren, dem Gerichtsarzt liegen beide Gesichtspunkte gleich nahe, und den übrigen Gerichtspersonen, denen die erforderlichen Vorkenntnisse zum Verständniss der Toxikologie der Regel nach abgehen, liegt der eine Gesichtspunkt so fern, wie der andere.

Was die Eintheilung des Werkes betrifft, so schickt der Verfasser eine sehr anziehend geschriebene allgemeine Giftlehre voraus und wendet sich dann zu der Betrachtung der einzelnen Gifte, die er nach den drei Naturreichen geordnet auf einander folgen

lässt. Eine solche Anordnung ist ohne Zweifel sehr bequem, weil alle einzelnen Gifte ihren Platz gleichsam von selbst finden, hat aber wissenschaftlich eben so wenig Werth, wie eine alphabetische Aufzählung, der sich die Einzelnheiten ebenfalls sehr willig unterordnen, und die ausserdem noch den Vorzug besitzt, ein besonderes Register überflüssig zu machen. Nach dem Grundsatz, dass eine jede Wissenschaft ihr Eintheilungsprincip aus sich selbst zu entnehmen hat, bleibt dem Toxikologen von vorn herein nur die Wahl zwischen zwei Wegen, je nachdem der Haupt-Nachdruck auf die dynamische oder gerichtlich-chemische Seite gelegt wird. Im letzteren Fall würden die Gifte nach denjenigen Kategorien zu ordnen sein, welche den analytisch-chemischen Eigenschaften der Gifte entsprechen, so dass die Eintheilung derselben mit dem systematischen Gang, der zur Aufsuchung einzuschlagen wäre, Hand in Hand gehen müsste. Eine solche Anordnung würde in Bezug auf die anorganischen Gifte nur geringe Schwierigkeiten darbieten, dagegen bei dem gegenwärtigen Standpunkt der Chemie für einen grossen Theil der organischen Gifte, die entweder gar nicht oder nur sehr unvollkommen chemisch ermittelt werden können, unausführbar sein. Aus diesen Gründen bietet sich der Toxikologie für eine wissenschaftliche Eintheilung ihres Materials gegenwärtig keine andere Grundlage, als der dynamische Charakter der Gifte dar, wenn auch nicht in Abrede zu stellen ist, dass auch dieses Eintheilungsprincip nicht ohne einige Willkühr und Unsicherheit durchgeführt werden kann.

Der Verf. definirt die Gifte als diejenigen Stoffe, welche schon in einer verhältnissmässig kleinen Menge tödlich, oder wenigstens schädlich auf den gesunden Organismus einwirken können. Wie nachsichtig man auch bei der schwierigen Begriffsbestimmung der Gifte sein möge, so wird man doch nicht umhin können, die Definition des Verf. als ungenügend zu bezeichnen, da dieselbe auf die Art der Einwirkung keine Rücksicht nimmt. Nach dieser Definition wäre man offenbar berechtigt zu der Behauptung, dass Jemand, der durch eine kleine, aus einem Gewehr abgeschossene Dosis Blei getödtet worden ist, an Gift gestorben sei. Es unterliegt daher keinem Zweifel, dass alle Stoffe, welche durch mecha-

mische Einwirkung das Leben zerstören, oder die Gesundheit beschädigen, von den Giften auszuschliessen sind. Der Verf. erkennt dies auch insofern an, als in dem Abschnitt, in welchem die allgemeine Wirkungsweise der Gifte besprochen wird, die mechanische Einwirkung keine Berücksichtigung findet; und es wäre daher consequenter gewesen, wenn der Anhang von den mechanisch wirkenden Giften, welcher den Schluss des Werkes bildet, ganz weg geblieben wäre. Die Wirkung eines Giftes ist entweder chemisch oder dynamisch. Manche halten zwar diese beiden Ausdrücke für gleichbedeutend, Einige meinen sogar, dass es gegen den guten Ton sei, überhaupt nur von einer dynamischen Wirkung zu reden; gleichwohl ist die Unterscheidung beider Begriffe leicht: chemisch wirken die Gifte, wenn sie das lebende thierische Gewebe am Ort der Berührung auf dieselbe Weise zerstören, wie dies auch beim todten Organismus der Fall sein würde; — dynamisch dagegen, wenn ihre Wirkung durch Aufnahme in den Kreislauf, also durch das Leben selbst, bedingt wird.

Die Hauptschwierigkeit bei der Definition der Gifte liegt in der Unbestimmtheit des Ausdrucks der verhältnissmässig kleinen Dosis, welche die Mehrzahl der Toxikologen nicht entbehren zu können glaubt. Dieser Ausdruck ist in der That so dehnbar, dass der unschuldige Cremor Tartari und das noch unschuldigere Kochsalz zu den Giften gerechnet worden sind, weil ersteres bei einer Dosis von $1/4$ Pfund, letzteres bei einer Dosis von $1/2$ Pfund tödliche Wirkung gehabt haben soll. Ist man einmal so weit gegangen, so ist nicht einzusehen, warum man die Gränzen nicht noch mehr ausdehnen sollte, etwa dahin, dass unter einer verhältnissmässig kleinen Dosis diejenige Menge zu verstehen wäre, welche ein menschlicher Magen zu fassen im Stande sei. Es würden alsdann wenig Stoffe übrig bleiben, welche nicht zu den Giften gerechnet werden müssten. Erwägt man indessen, dass der Begriff Gift ebensowohl seine juristische, wie seine medicinische Seite hat, und dass der Giftmord deshalb als ein qualificirter Mord angesehen wird, weil die heimliche Ausführbarkeit desselben ihn besonders gefährlich erscheinen lässt: so würde die Definition der Gifte wohl am besten die kleine Dosis ganz fallen lassen, und da-

für eine Dosis, welche sich heimlich beibringen lässt, an die Stelle setzen.

Bei der Erörterung der Frage, ob sich chemische Gesetze aufstellen lassen, nach welchen der giftige Charakter eines Stoffes bestimmt werden könne, behauptet der Verf., dass das electro-chemische Verhalten der Metallgifte als Grundlage für ein solches Gesetz nicht benutzt werden könne, indem viele [?] electro-chemisch nahe verwandte Stoffe zu sehr in der Art ihrer physiologischen Wirkung verschieden seien. Unter den Belegen für diese Behauptung führt der Verf. unter Anderem Chrom und Wolfram auf. Diese beiden Metalle werden allerdings von den meisten Chemikern in eine und dieselbe Gruppe gestellt, allein gewiss mit Unrecht, da das ganze chemische Verhalten des Chroms sich weit mehr dem Eisen und Mangan, als dem Wolfram anreiht. — Mit der electro-chemischen Stellung der Grundstoffe läuft in der Regel die Isomorphie der analogen Verbindungen parallel, so dass die letztere als abhängig von der erstern betrachtet werden muss. Wenn daher Blake den Nachweis zu liefern sucht, dass die physiologische Wirkung der Gifte aus dem anorganischen Reiche bei isomorphen Verbindungen eine vielfache Uebereinstimmung zeige, so fällt diese Ansicht im Wesentlichen mit jener zusammen, nach welcher zwischen den giftigen Eigenschaften der Verbindungen und dem electro-chemischen Charakter derselben nahe Beziehungen stattfinden, und der Verf. ist im Unrecht, wenn er diese beiden Ansichten einander gegenüber stellt.

Hinsichtlich der Wege, auf welchen die Gifte in den Körper gelangen können, stellt der Verf. im Allgemeinen die Regel auf, dass die Verschiedenheit der Wege ohne Einfluss auf die Art der Wirkung sei. Gegen die Richtigkeit dieser Regel im Allgemeinen lässt sich gewiss nichts einwenden, wenn aber unter den Belegen für diese Regel auch das Schwefelwasserstoffgas aufgeführt und von diesem behauptet wird, dass es nicht nur nach der Aufnahme in die Luftwege, sondern auch vom Darmkanal aus gefährlich sei, so dürfte die Richtigkeit dieser letzteren Behauptung doch wohl durch die alltäglichsten Erfahrungen widerlegt werden. —

Nach Erörterung der Vorbegriffe wendet sich der Verf. zu der praktisch-medicinischen Giftlehre, unter welchem Titel die Erkennung, Prognose und Behandlung der Vergiftungen im Allgemeinen abgehandelt werden. Darauf folgt die gerichtlich-medicinische Giftlehre, in welcher die verschiedenen Arten der Beweise, dass eine Vergiftung stattgefunden habe, einer allgemeinen Besprechung unterworfen werden, und zwar nicht allein vom pathologischen, anatomischen und chemischen Standpunkt, sondern auch vom moralischen, welcher letztere dem Gerichtsarzt wohl nicht von allen Seiten eingeräumt werden dürfte. In beiden Theilen der allgemeinen Giftlehre entwickelt der Verf. einen hohen Grad von Gewandtheit, sowohl in sachlicher, als auch in formeller Beziehung, und der Leser wird fortwährend in dem förderlichen Bewusstsein erhalten, dass er sich unter einer sicheren Leitung befindet. Dabei nicht die geringsten Phraseologieen, denen man bei Orfila so oft begegnet, sondern eine rasche logische Entwicklung, in welcher der Verf. an die Seite Siebold's gesetzt werden darf. Das Einzige, welches Ref. hinweg gewünscht hätte, ist der hin und wieder eingestreute historische Sauerteig; — Cantarella und Aqua Tophana tragen zur Aufklärung der Toxikologie ebensowenig bei, wie Theriac und Requies Nicolai, — requiescant in pace, d. h. in der toxikologischen Rumpelkammer.

Den Schluss des allgemeinen Theils bildet die Classification der Gifte, wobei dieselben in toxikodynamischer Beziehung, wie gewöhnlich, in scharfe, narkotische, scharf-narkotische und septische Gifte eingetheilt und ihren gemeinschaftlichen Eigenschaften nach beschrieben werden. Der Verf. unterlässt dabei nicht, auf das Mangelhafte dieser Classifikation hinzuweisen, und giebt dabei Winke, wie einige dieser Mängel durch weitere Unterabtheilungen beseitigt werden können. —

Der specielle Theil, in welchem die Gifte naturhistorisch, wie schon oben bemerkt wurde, unter den drei Hauptabtheilungen: Pflanzengifte, Thiergifte und Mineralgifte, abgehandelt werden, ist selbstverständlich eines Auszugs nicht fähig. Dass hier die Seite der Toxikologie, welche der Verf. die praktisch-medicinische nennt, mit Vorliebe behandelt wird, ist ebenfalls schon früher hervorge-

hoben worden. Der Leser muss sich von dem reichen Inhalt, der ihm hierin geboten wird, durch eigene Lectüre überzeugen. Manche historische Notizen hätten ohne Nachtheil auch bei der speciellen Betrachtung der Gifte wegbleiben können. Der dadurch gewonnene Raum hätte vielleicht zweckmässiger zu einer ausführlicheren Behandlung der forensischen Seite benutzt werden können. Da indessen letzteres nicht in der Absicht des Verf. lag, so lässt sich daraus kein Vorwurf ableiten.

Zum Schluss muss Ref. noch hervorheben, dass die äussere Ausstattung des Werkes den wohlbegründeten Ruf der Verlagshandlung auf's Neue befestigt. Auch verdient rühmlich hervorgehoben zu werden, dass diesmal von der beliebten Ausgabe in Heften oder Doppelheften Umgang genommen worden ist. Dass hin und wieder ein Druckfehler stehen geblieben ist, wird Niemand übel nehmen, der sich selbst an der Aufgabe, eine fehlerfreie Correctur zu besorgen, fruchtlos versucht hat. Sinnstörende Druckfehler, wie die Aufführung von Atropa Belladonna unter den Amaryllideen (Th. 1, S. 211), — physischer statt psychischer Eindrücke (S. 13) — zeitweise lösliche statt schwer lösliche (S. 62) — kommen selten vor. Auch von dem häufig vorkommenden „empyrisch" will Ref. nicht voraussetzen, dass der gewandte Uebersetzer sich dadurch als philosophus per ignem habe documentiren wollen.

Heidelberg, den 14. December 1862. Delffs.

Allgemeiner Gang der qualitativen chemischen Analyse fester und tropfbarflüssiger anorganischer Körper mit Berücksichtigung der häufiger vorkommenden organischen Säuren von Leopold Stahl. Mit zwei Tabellen Berlin 1862. Verlag von Julius Springer.

Die Zeit, in der die Anleitungen oder die Gänge zur qualitativen Analyse wie Pilze aus den Druckerpressen hervorwuchsen, scheint noch nicht hinter uns zu liegen, es scheint vielmehr wieder eine ganz neue Periode des Wachsthums anzuheben. Das heurige Jahr hat uns eine Ernte reich an Zahl geliefert. Es sind uns

einige davon zur Besprechung vorgelegt. Wir beginnen mit dem oben bezeichneten allgemeinen Gang, der dem Publicum von dem Verleger in einer sehr handlichen und ansprechenden Form übergeben wird. Verf. theilt uns in dem Vorwort mit, dass ihn zur Ausarbeitung dieses Ganges die Ueberzeugung bewog, „dass man durch Mangel an Zeit und Gelegenheit von häufiger Uebung im Analysiren abgehalten, eher oder später den Zusammenhang analytischer Arbeiten verliert.“ Es scheint uns, als wenn der Verf. zu wenig Werth auf die analytische Chemie gelegt hätte, und wie uns sein Buch zeigt, noch jetzt legte, sonst hätte er wohl nicht zu der angegebenen Ueberzeugung kommen können. Man kann niemals um einen Gang der Analyse verlegen sein, wenn man sich in der analytischen Chemie gehörig umgesehen und vollkommen mit ihr vertraut gemacht hat. Wie der Körper ohne den Geist nicht lebt, so ist auch die Analyse ohne die analytische Chemie nicht lebensfähig, sie vergeht, wenn sie nicht täglich aufgerüttelt wird. Wer nur Analyse nach Schema getrieben hat, der kann sie nur dann und so lange anwenden, als ihn sein Localgedächtniss unterstützt. Die Beispiele sind nicht selten, dass ein mit dem Schema ganz vertrauter Analyseur schon nach 4 Wochen der Nichtbeschäftigung unfähig ist, mit Sicherheit zu analysiren. Es braucht ihm nur eine Stelle im Schema aus dem Gedächtniss gekommen zu sein, dann steht er gleich am Berge und weiss nicht eher darüber hinwegzukommen, als bis er das Schema wieder zur Hand nimmt.

Verf. sagt noch in seinem Vorwort: „Mit leichter Mühe findet man sich aber in ein vormals selbst gemachtes Schema.“ Hatte man wirklich die Fähigkeit erlangt, ohne Hülfe anderer Schemata, überhaupt ohne Hülfe eines Buches sich selbst ein Schema zu entwerfen, dann muss man sich schon mehrere Jahre mit ganz anderen Dingen und gar nicht mit Chemie beschäftigt haben, wenn man bei einer vorzunehmenden Analyse, um die Methode, d. h. um den Gang in Verlegenheit kommen soll. Da wir uns schon öfter in diesen Blättern über die allgemeine Methode des Studiums der analytischen Chemie zum Zwecke der Analyse ausgesprochen haben, so wollen wir uns jetzt auf das eben Gesagte beschränken und uns mit unserem Werkchen selbst beschäftigen.

Es zerfällt in 3 Theile und einen Anhang:

I. Aufzählung der Elemente und Reagentien.

II. Allgemeiner Gang der qualitativen chemischen Analyse fester und tropfbar flüssiger anorganischer Körper.

III. Verhalten der Körper zu Reagentien.

Anhang. Tabellen zur qualitativen chemischen Analyse fester und tropfbar flüssiger anorganischer Körper.

Die von dem Verf. gewählte Eintheilung weicht insofern von derjenigen anderer Anleitungen zur chemischen Analyse ab, als er das Kapitel von dem Verhalten der Körper zu Reagentien nicht dem Gang vorausgehen, sondern folgen lässt und ungewöhnlicher Weise die Körper, deren Verhalten er mittheilt, in alphabetischer Ordnung aneinander reiht. Er meint damit das Aufsuchen zu erleichtern, aber es will uns bedünken, als wenn wenigstens bei der Ordnung, die Verf. eingehalten hat, gerade das Gegentheil erreicht würde. Die Ueberchlorsäure, die unterchlorige und unterschweflige Säure sucht man unter dem Buchstaben U. Man findet die beiden ersteren aber bei dem Buchstaben C, die letztere bei S. Das Misslichste einer solchen Eintheilung ist aber jedenfalls, dass der Ueberblick erschwert und die Vergleichung geradezu unmöglich wird.

Der allgemeine Gang beginnt mit der Analyse auf trockenem Wege. Diese ist im Ganzen befriedigend abgehandelt. Es folgt dann die Analyse auf nassem Wege. Die hier gemachten Angaben sind manchmal nur auf einzeln vorkommende Körper berechnet, ein andermal sind mehrere zugleich berücksichtigt. Die Ausdrucksweise des Verf. ist bei der angestrebten Kürze nicht immer hinreichend deutlich. So heisst es bei der Prüfung auf Basen:

„Die Flüssigkeit reagirt sauer, neutral oder alkalisch, wenn freie Säuren, manche Metallsalze oder freie Alkalien oder Alkalien mit schwacher Säure, Kohlensäure vorhanden." Es ist nicht darauf aufmerksam gemacht, dass Arsensäure möglicherweise durch Schwefelwasserstoff nicht vollständig gefällt und dann mitunter bis zur Prüfung auf Alkalien in Lösung bleiben kann. Im dritten Theil ist bei Arsensäure angegeben, dass nur aus saurer Lösung AsS_5 gefällt werde, ohne weitere Angabe der Umstände. Auf Seite 33 unter h ist angegeben, wie man auf Fluor prüft, ohne dass vor-

her gesagt ist, wie Fluor in den Niederschlag kommen kann. Schwefelkobalt und Schwefelnickel werden als ganz unzersetzbar durch verdünnte Salzsäure angesehen. Es ist nicht erwähnt, dass beim Kochen der kalischen Zinklösung dieses ebenfalls niederfallen kann und dass unter gewissen Verhältnissen das Chromoxyd in der Kälte durch Kali im Ueberschuss gefällt wird. Zink soll von Thonerde dadurch unterschieden werden, dass es durch Sättigen der kalischen Lösung mit Schwefelwasserstoff niederfällt. Ein hier entstehender Niederschlag kann ebenso gut Thonerde sein.

Das Mangan wird durch Ammoniaksalz und Ammoniak in Lösung erhalten, es fällt durch Oxydation in vielen Fällen vollständig nieder. Hier wird in dem Niederschlag auch noch Zink angenommen, ohne zu sagen, wie es hierher kommt, da es doch in Kalilösung löslich sein soll. Auch beim Verhalten des Zinkoxyds ist hierüber nichts angegeben. Bei der Prüfung mit kohlensaurem Ammoniak ist Kochen nicht vorgeschrieben. Aber beim Verhalten des Baryts ist gesagt, dass der Niederschlag durch kohlensaures Ammoniak in Chlorammonium etwas löslich sei.

Bei der Prüfung auf Natron mit antimonsaurem Kali wendet Verf. eine Lösung von Natronhydrat und kohlensaurem Natron mit den Hydraten und kohlensauren Salzen der übrigen Alkalien an, er sagt aber bei dem Reagens antimonsaures Kali, es dürfe kein kohlensaures Kali zugegen sein, wenn man auf Natron prüfen wolle.

Im Allgemeinen müssen wir bemerken, dass die wässrige Lösung A. auf alle denkbaren Substanzen geprüft wird, ohne Rücksicht darauf zu nehmen, ob sie überhaupt in einer solchen Lösung vorhanden sein können.

Bei der Prüfung auf Säuren ist angeführt, dass eine ganze Reihe von Säuren bei der Prüfung auf Basen schon gefunden oder wenigstens vermuthet werden konnten. Es ist aber für viele nicht das geringste über das Wie? angegeben. Wir können unmöglich auf alle einzelne Verstösse aufmerksam machen. Nur noch Einiges: Bei dem Verhalten des Baryts ist chromsaures Kali nicht angegeben. Bernsteinsaures Ammoniak soll beim Glühen nicht zersetzt werden. Ein nicht berichtigter Druckfehler macht sich sehr komisch: die wasserfreie Borsäure ist ein farbloses Gas. Die Reac-

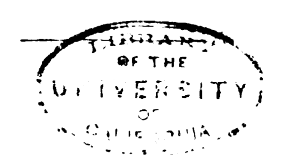
tion der Borsäure auf Curcumapapier ist nicht deutlich genug beschrieben. Bei Ueberchlorsäure fehlt Kali und bei jener dieses als Reagens. Chromsäure soll durch Chlorcalcium gelblich weiss gefällt werden. Chlorbaryum ist nicht angegeben. Bei der Chromsäure fehlen sehr viele instructive Reactionen. Die Liebig'sche Reaction auf Blausäure ist unvollständig angegeben. Schwefeleisen soll in Schwefelsäure löslich sein (es wird durch Schwefelsäure zersetzt und der gebildete Eisenvitriol ist in Wasser löslich). Solche ungenaue Ausdrucksweise trifft man sehr verbreitet in dem Buch. Kaliumeisencyanid soll Eisenoxydsalze grün färben, ist blos richtig für eine alte Lösung des Reagens. Bei der Prüfung auf Phosphorsäure mit molybdänsaurem Ammoniak heisst es: Arsensäure darf nicht zugegen sein. Warum? ist nirgends erwähnt. Phosphorsaures Eisenoxyd soll in essigsaurem Natron löslich sein.

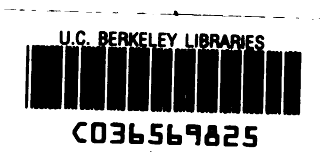
In die Tabellen muss man sich erst einstudiren, wenn man sie benutzen will.

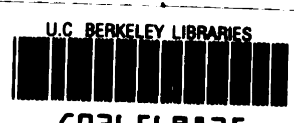
Der Ansicht, welche Verf. am Schlusse des zweiten Theiles ausspricht, huldigen wir nicht. Er sagt, der Mangel, dass die angegebenen Trennungsmethoden oft nicht absolut vollständig, sei zum Zweck der qualitativen Analyse ganz gleichgültig, da es nur ihre Aufgabe sei, die Körper nebeneinander nachzuweisen, ihre Gegenwart oder Abwesenheit zu ermitteln. Wenn es möglich ist, eine quantitative Analyse so auszuführen, dass man die Körper von einander trennt, warum soll man dies nicht auch bei der qualitativen Analyse thun? (Vgl. diese Zeitschr. IV, S. 29.)

Druck und Papier sind sehr zu loben, nur ist die Abbildung des Marsh'schen Apparates als Holzstich sehr mangelhaft.

Erlenmeyer.






U.C. BERKELEY LIBRARIES
C036569825